

T. C.
VAN YÜZÜNCÜ YIL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

**CEVİZ VE ANTEP FISTIĞI DIŞ KABUĞUNDAN KİMYASAL VE FİZİKSEL
AKTİVASYON YÖNTEMLERİ İLE AKTİF KARBON ÜRETİMİ
UYGULAMALARI VE KARAKTERİZASYONU**

DOKTORA TEZİ

HAZIRLAYAN : Ali Ender KUYUCU
I. DANIŞMAN : Dr. Öğr. Ü. Ahmet SELÇUK
II. DANIŞMAN : Doç. Dr. Yunus ÖNAL

VAN-2022

T. C.
VAN YÜZÜNCÜ YIL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

**CEVİZ VE ANTEP FISTIĞI DIŞ KABUĞUNDAN KİMYASAL VE FİZİKSEL
AKTİVASYON YÖNTEMLERİ İLE AKTİF KARBON ÜRETİMİ
UYGULAMALARI VE KARAKTERİZASYONU**

DOKTORA TEZİ

HAZIRLAYAN: Ali Ender KUYUCU

Bu çalışma YYÜ Bilimsel Araştırma Projeleri Başkanlığı tarafından FDK-2019-7784
No'lu proje olarak desteklenmiştir.

VAN-2022

KABUL VE ONAY SAYFASI

Kimya Anabilim Dalı'nda Dr. Öğr. Üyesi Ahmet SELÇUK danışmanlığında, Ali Ender KUYUCU tarafından sunulan " **CEVİZ VE ANTEP FISTIĞI DIŞ KABUĞUNDAN KİMYASAL VE FİZİKSEL AKTİVASYON YÖNTEMLERİ İLE AKTİF KARBON ÜRETİMİ, UYGULAMALARI VE KARAKTERİZASYONU** " isimli bu çalışma Lisansüstü Eğitim–Öğretim Yönetmeliği'nin ilgili hükümleri gereğince 10 / 03 /2022 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından **oy birliği** ile başarılı bulunmuş ve **Doktora Tezi** olarak kabul edilmiştir.

Başkan	: Prof. Dr. Hülya KOYUNCU	İmza:
Üye	: Dr. Öğr. Üyesi Ahmet SELÇUK	İmza:
Üye	: Dr. Öğr. Üyesi Ali Rıza KUL	İmza:
Üye	: Dr. Öğr. Üyesi Adnan YILDIZ	İmza:
Üye	: Dr. Öğr. Üyesi İhsan ALACABEY	İmza:

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun/...../20 tarih ve sayılı kararı ile onaylanmıştır.

...../...../20

Enstitü Müdürü

TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

Ali Ender KUYUCU



ÖZET

CEVİZ VE ANTEP FISTIĞI DIŞ KABUĞUNDAN KİMYASAL VE FİZİKSEL AKTİVASYON YÖNTEMLERİ İLE AKTİF KARBON ÜRETİMİ UYGULAMALARI VE KARAKTERİZASYONU

KUYUCU, Ali Ender
Doktora Tezi, Kimya Anabilim Dalı
Danışman: Dr. Öğr. Ü. Ahmet SELÇUK
II. Danışman: Doç. Dr. Yunus ÖNAL
Mart 2022. 212 sayfa

Bu doktora çalışmasında, kimyasal aktivasyon yöntemiyle iki farklı atık biyokütleden aktif karbon sentezlenmiş ve bu aktif karbonların boyar madde adsorpsiyonu incelenmiştir. Çalışmamızda kullanılan biyokütleler, ceviz dış(yeşil) kabuğu ve Antep fıstığı dış(pembe) kabuğu olarak seçilmiş, hiçbir ön işleme tabii tutulmadan deneylerde kullanılmıştır.

Biyokütlelerin 500°C’de, 1 saat, 10°C/min ısıtma ve 100 ml/dk’da N₂ gaz akışı şartlarında karbonizasyon işlemleri yapılmış, ardından her bir biyokütle numunesi KOH ile 1:1,1:2 ve 1:3 emdirme oranlarında 800°C, 1 saat ve 10°C/min N₂ gazı altında, ZnCl₂ ile 1:1 emdirme oranında öğütülmüş ve öğütülmemiş olmak üzere ikişer numune elde edilecek şekilde muamele edilmiş olup, 500°C, 1 saat ve 10°C/min N₂ gazı altında kimyasal aktivasyonları gerçekleştirilmiştir.

Üretilen aktif karbonlardan en yüksek yüzey alanına sahip CDK6 kodlu numune seçilerek, RR 195 ve RB 19 boyarmaddeleri için başlangıçtaki boya derişimi ve sıcaklığın adsorpsiyon üzerindeki etkileri araştırılmıştır.

Adsorpsiyon prosesinin kinetik ve izoterm modellemesi kapsamında; 4 (dört)’er adet kinetik ve izoterm modellemesi incelenmiş olup, RR195 ve RB19 boyarmaddeleri için adsorpsiyon mekanizmasının Yalancı İkinci Mertebeden kinetik modele ve Freundlich adsorpsiyon izotermine uygunluğu tespit edilmiştir.

Anahtar Kelimeler : Adsorpsiyon, Aktif Karbon, Biyokütle, Boyarmadde, İzoterm, Kinetik

ABSTRACT

PRODUCTION, APPLICATIONS AND CHARACTERIZATION OF ACTIVATED CARBON FROM WALNUT AND ANTEP PEANUT SHELLS BY CHEMICAL AND PHYSICAL ACTIVATION METHODS

KUYUCU, Ali Ender

Ph. D. Thesis, Department of Chemistry

Supervisor: Assist. Prof. Dr. Ahmet SELÇUK

II. Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Yunus ÖNAL

March 2022. 212 pages

In this doctoral study, activated carbon was synthesized from two different waste biomass by chemical activation method and the dye adsorption of these activated carbons was investigated. The biomass used in our study were selected as walnut outer (green) shell and Antep nuts outer (pink) shell. and were used in the experiments without any pretreatment.

The biomass was carbonized at 500°C, 1 hour, 10°C/min heating and 100 ml/min N₂ gas flow conditions. followed by 1:1, 1:2 and 1:3 impregnation with KOH for each biomass sample. They were treated at 800°C, 1 hour and 10°C/min under N₂ gas with ZnCl₂ at 1:1 impregnation ratio to obtain two samples, ground and unground. at 500°C, 1 hour and 10°C/min. Chemical activations were carried out under N₂ gas.

The effects of initial dye concentration and temperature on adsorption were investigated for RR 195 and RB 19 dyestuffs by selecting the CDK6 coded sample with the highest surface area among the produced activated carbons.

Within the scope of kinetic and isotherm modeling of the adsorption process; 4 (four) kinetic and isotherm models were examined and the compatibility of the adsorption mechanism for RR195 and RB19 dyestuffs with the Pseudo Second Order kinetic model and the Freundlich adsorption isotherm was determined.

Keywords: Adsorption, Activated Carbon, Biomass, Dyestuff, Isotherm, Kinetic

ÖNSÖZ

Yüksek lisans ve doktora eğitimim boyunca danışmanlığımı üstlenerek, önemli fikirleri ile beni yönlendiren, çalışmalarımnda her zaman desteğini hissettiğim hocam Dr. Öğr. Üyesi Ahmet SELÇUK' a ;

Doktora eğitimimde ikinci danışmanlığımı üstlenen, hiçbir zaman yardımını esirgemeyen, laboratuvarını kullanıma açan, bilgi ve birikimlerinden faydalandığım ve her zaman faydalanacağım Malatya İnönü Üniversitesi'nden Doç. Dr. Yunus ÖNAL hocama ;

Doktora eğitimimin tez sürecinde Tez İzleme Komitesinde yer alan ve değerli katkıları bulunan hocalarım Sayın Dr. Öğr. Üyesi Ali Rıza KUL ve Dr. Öğr. Üyesi Adnan YILDIZ'a ;

Tezimi hazırlarken yardımına ihtiyaç duyduğum değerli arkadaşım Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Çevre Müh. Bölümünden Sayın Dr. Öğr. Üyesi Dilara ÖZTÜRK'e

Desteği. sevgisi ile her zaman yanımda olan, varlığı ile güven veren, bugünlere gelmemde büyük emek sahibi olan aileme ;

FDK-2019-7784 nolu tez projemizde mali olarak destek sağlayan Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Başkanlığına teşekkürlerimi sunarım.

2022

Ali Ender KUYUCU



İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET	i
ABSTRACT	iii
ÖN SÖZ	v
İÇİNDEKİLER	vii
ÇİZELGELER LİSTESİ.....	xi
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	xv
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xxi
1. GİRİŞ.....	1
2. KAYNAK BİLDİRİŞLERİ	3
3. MATERYAL VE YÖNTEM	8
3.1.Biyokütle	9
3.1.1. Biyokütle kaynakları	9
3.1.2. Biyokütlenin önemi	11
3.1.3. Biyokütlenin dönüşümü	12
3.1.4. Termokimyasal dönüşüm teknikleri	12
3.1.4.1. Yanma	13
3.1.4.2. Gazlaştırma	14
3.1.4.3. Sıvılaştırma	15
3.1.4.4. Piroлиз	15
3.2. Aktif Karbon	19
3.2.1. Aktif karbon tarihçesi	20
3.2.2. Aktif karbon özellikleri	23
3.2.2.1. Fiziksel özellikler	23
3.2.2.1.1. Yüzey alanı	24
3.2.2.1.2. Gözeneklilik (Porozite)	25
3.2.2.2. Kimyasal özellikler	26
3.2.2.2.1. Yüzey kimyası	28
3.2.2.2.2. Asidik fonksiyonel gruplar	28
3.2.2.2.3. Bazik fonksiyonel gruplar	29

3.2.2.3. Aktif karbonun sınıflandırılması	31
3.2.2.3.1. Toz aktif karbon (PAC)	31
3.2.2.3.2. Granüler aktif karbon (GAC)	32
3.2.2.3.3. Pellet aktif karbon (Pellet AC)	33
3.2.2.3.4. Küresel aktif karbon	33
3.2.2.3.5. Emprenye karbonlar	34
3.2.2.3.6. Polimer kaplanmış aktif karbon	34
3.2.2.3.7. Karbon moleküler elek	34
3.2.2.3.8. Aktif karbon fiber	35
3.2.2.4. Aktif karbon sentezinde kullanılabilen hammaddeler	36
3.2.2.5. Aktif karbon üretimi	39
3.2.2.6. Fiziksel aktivasyon	42
3.2.2.7. Kimyasal aktivasyon	44
3.2.2.8. Aktif karbon kullanım alanları	47
3.2.2.8.1. Sıvı faz uygulamaları	48
3.2.2.8.2. Organik kirlilik adsorpsiyonu uygulamaları	49
3.2.2.8.3. Ağır metal adsorpsiyonu uygulamaları	50
3.2.2.8.4. Gaz fazı uygulamaları	50
3.3. Adsorpsiyon	51
3.3.1. Adsorpsiyon türleri	52
3.3.2. Adsorpsiyonu etkileyen faktörler	55
3.3.3. Adsorpsiyon kinetiği, termodinamiği ve izotermi	58
3.3.3.1. Adsorpsiyon kinetiği	58
3.3.3.2. Adsorpsiyon termodinamiği	59
3.3.3.3. Adsorpsiyon izotermi	60
3.3.4. Adsorpsiyon esasları	69
3.3.4.1. Yüzey etkileşimleri	69
3.3.4.2. Adsorplanan çözücü özellikleri	70
3.3.4.3. Sistem özellikleri	71
3.3.4.4. Adsorban özellikleri	72

3.3.5. Adsorbanlar	74
3.3.5.1. Doğal adsorbanlar	74
3.3.5.2. Modifiye edilen adsorbanlar	77
3.4. Boya ve Boyarmaddeler Hakkında Genel Bilgiler	79
3.5. Aktif Karbon Üretiminde Kullanılan Hammaddeler	80
3.5.1. Ceviz ve ceviz dış kabuğu	80
3.5.2. Antep fıstığı ve antep fıstığı dış kabuğu	82
3.6. Aktif Karbon Analizinde Kullanılan Karakterizasyonlar	84
3.6.1. Fourier transform infrared spektrofotometresi (FTIR)	84
3.6.2. Ultraviyole /görünür bölge moleküler adsorpsiyon spektroskopisi (UV/VİS)	85
3.6.3. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)	85
3.6.4. X- ışınları toz kırınımı yöntemi (XRD)	86
3.6.5. Yüzey alanı ölçümü (BET)	86
3.6.6. Elementel analiz (CHNS)	87
3.6.7. Termogravimetrik analiz cihazı (TGA-DTA)	87
3.6.8. Raman spektroskopisi	88
3.6.9. Enerji dağılımlı x-ışını spektroskopisi (EDX)	89
3.7. Amaç	90
3.8. Deneylerde Kullanılan Materyallerin Tanıtımı	92
3.8.1. Deneylerde kullanılan materyaller ve cihazlar	92
3.8.2. Deneylerde kullanılan boyarmaddeler	93
3.8.2.1. Reactive red 195	93
3.8.2.2. Reactive blue 19	94
3.9. Yöntem	95
3.9.1. Hammaddelerin hazırlanması	95
3.9.2. Hammaddelerin kül analizi	97
3.9.3. Karbonizasyon işlemleri	98
3.9.4. Aktivasyon işlemleri ve aktif karbon sentezleri	100
3.9.5. Adsorpsiyon çalışmaları	101
3.9.6. Kinetik çalışmalar	102

	Sayfa
3.9.7. Aktif karbon analizleri	102
4. BULGULAR	103
4.1. Hammadde Analizleri	104
4.1.1. Ceviz dış kabuğu (CDK1)	104
4.1.2. Antep fıstığı dış kabuğu (AFDK1)	105
4.2. Antep Fıstığı Dış Kabuğundan Aktif Karbon Sentezi ve Analiz Sonuçları	108
4.3. Ceviz Dış Kabuğundan Aktif Karbon Sentezi ve Analiz Sonuçları	134
4.4. Kinetik Çalışmalar	161
4.4.1. Adsorplanan madde miktarının zamanla değişimi	161
4.4.2. Yalancı birinci mertebe kinetik çalışması	163
4.4.3. Yalancı ikinci mertebe kinetik çalışması	165
4.4.4. Partikül içi difüzyon kinetik çalışması	168
4.4.5. Elovich kinetik çalışması	182
4.5. İzoterm Çalışmaları	184
4.5.1. Langmuir izoterm denklemi	185
4.5.2. Freundlich izoterm denklemi	187
4.5.3. D - R izoterm denklemi	188
4.5.4. Temkin izoterm denklemi	190
4.6. Termodinamik Çalışmalar	193
4.7. Adsorpsiyon Mekanizmasının Sıcaklıkla Değişimi.....	196
5. TARTIŞMA VE SONUÇ	198
KAYNAKLAR	200
ÖZ GEÇMİŞ	212

ÇİZELGELER LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 3.1. Piroliz yöntemleri ve özellikleri	17
Çizelge 3.2. Aktif karbon üretiminde kullanılan hammaddeler	37
Çizelge 3.3. Aktif karbon üretiminde tercih edilen hammaddelerin kullanım oranları.....	38
Çizelge 3.4. Ticari fiziksel aktivasyon yöntemiyle üretilmiş aktif karbonların özellikleri.....	39
Çizelge 3.5. Yıkamada kullanılan malzemeler ile giderilen kül miktarı	40
Çizelge 3.6. Aktif karbon türleri ve özellikleri	42
Çizelge 3.7. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun karşılaştırılması.....	54
Çizelge 3.8. Bazı doğal adsorbanlar	75
Çizelge 3.9. Modifiye edilen adsorbanlar	77
Çizelge 3.10. Yıllara göre ülkemizde yetişen ceviz miktarı.....	82
Çizelge 3.11. Yıllara göre ülkemizde yetişen antep fıstığı miktarı	83
Çizelge 3.12. Adsorpsiyon deneylerinde kullanılan materyaller ve cihazlar	92
Çizelge 3.13. Reactive red 195 genel özellikleri	93
Çizelge 3.14. Reactive blue 19 genel özellikleri	94
Çizelge 3.15. Adsorpsiyon deneylerinde yapılan çalışmalar	96
Çizelge 4.1. Ceviz dış kabuğu elementel analiz sonucu.....	104
Çizelge 4.2. Antep fıstığı dış kabuğu elementel analiz sonucu	107
Çizelge 4.3. Antep fıstığı dış kabuğundan elde edilen aktif karbonların BET sonuçları	109
Çizelge 4.4. AFDK4'e ait elementel analiz sonuçları	114
Çizelge 4.5. AFDK5'e ait elementel analiz sonuçları	119
Çizelge 4.6. AFDK6'ya ait elementel analiz sonuçları	123
Çizelge 4.7. AFDK9'a ait elementel analiz sonuçları	127
Çizelge 4.8. AFDK10'a ait elementel analiz sonuçları	132
Çizelge 4.9. Ceviz dış kabuğundan elde edilen aktif karbonların BET sonuçları.....	134
Çizelge 4.10. CDK4'e ait elementel analiz sonuçları	139
Çizelge 4.11. CDK5'e ait elementel analiz sonuçları	143
Çizelge 4.12. CDK6'ya ait elementel analiz sonuçları.....	148

	Sayfa
Çizelge 4.13. CDK9'a ait elementel analiz sonuçları.....	153
Çizelge 4.14. CDK10'a ait elementel analiz sonuçları.....	158
Çizelge 4.15. Aktif karbonlar için elementel analiz sonuçları.....	164
Çizelge 4.16. CDK6 kodlu numune için 25, 40 ve 50 °C de RB19 adsorpsiyonu yalancı birinci merteye kinetik sonuçları	164
Çizelge 4.17. CDK6 kodlu numune için 25, 40 ve 50 °C de RR195 adsorpsiyonu yalancı birinci dereceden kinetik sonuçları	165
Çizelge 4.18. CDK6 kodlu numune için 25, 40 ve 50 °C de RB19 adsorpsiyonu yalancı ikinci merteye kinetik sonuçları.....	166
Çizelge 4.19. CDK6 kodlu numune için 25, 40 ve 50 °C de RR195 adsorpsiyonu yalancı ikinci merteye kinetik sonuçları	167
Çizelge 4.20. CDK6 kodlu numune için 25 °C de RB19 adsorpsiyonu partikül içi difüzyon kinetiği sonuçları.....	170
Çizelge 4.21. CDK6 kodlu numune için 40 °C de RB19 adsorpsiyonu partikül içi difüzyon kinetiği sonuçları.....	172
Çizelge 4.22. CDK6 kodlu numune için 50 °C de RB19 adsorpsiyonu partikül içi difüzyon kinetiği sonuçları	174
Çizelge 4.23. CDK6 kodlu numune için 25 °C de RR195 adsorpsiyonu birinci. ikinci ve üçüncü bölge partikül içi difüzyon kinetiği sonuçları	177
Çizelge 4.24. CDK6 kodlu numune için 40 °C de RR195 adsorpsiyonu birinci. ikinci ve üçüncü bölge partikül içi difüzyon kinetiği sonuçları	179
Çizelge 4.25. CDK6 kodlu numune için 50 °C de RR195 adsorpsiyonu birinci. ikinci ve üçüncü bölge partikül içi difüzyon kinetiği sonuçları	181
Çizelge 4.26. CDK6 kodlu numune için 25, 40 ve 50 °C de RB19 adsorpsiyonu elovich kinetiği sonuçları.....	183
Çizelge 4.27. CDK6 kodlu numune için 25, 40 ve 50 °C de RR195 adsorpsiyonu elovich kinetiği sonuçları.....	183
Çizelge 4.28. CDK6 kodlu numune için RB19 ve RR195 adsorpsiyonu langmuir izoterm sonuçları	186
Çizelge 4.29. CDK6 kodlu numune için RB19ve RR195 adsorpsiyonu freundlich izoterm sonuçları	188

	Sayfa
Çizelge 4.30. CDK6 kodlu numune için RB19 ve RR195 adsorpsiyonu D-R izoterm sonuçları.....	190
Çizelge 4.31. CDK6 kodlu numune için RB19 ve RR195 adsorpsiyonu temkin izoterm sonuçları.....	192
Çizelge 4.32. CDK6 kodlu numune için RB19 adsorpsiyonuna ait termodinamik parametreler.....	194
Çizelge 4.33. CDK6 kodlu numune için RR195 adsorpsiyonuna ait termodinamik parametreler.....	194
Çizelge 4.34. RR195 boyar maddesiyle yapılan önceki çalışmalar.....	203
Çizelge 4.35. RB19 boyar maddesiyle yapılan önceki çalışmalar.....	203



ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 1.1. Yıllara göre kişi başına düşen içme suyu miktarı	2
Şekil 3.1. Genel anlamıyla biyokütle kaynakları.....	10
Şekil 3.2. Bazı biyokütle kaynakları	11
Şekil 3.3. Biyokütlenin termokimyasal dönüşümü	13
Şekil 3.4. Biyokütlenin piroliz prosesi.....	16
Şekil 3.5. Grafitli ve grafitsiz aktif karbon.....	23
Şekil 3.6. Grafitin yapısı ve tabakalar arası mesafeler	24
Şekil 3.7. Şematik olarak aktif karbon modeli	26
Şekil 3.8. Aktif karbondaki asidik uç gruplar	28
Şekil 3.9. Aktif karbondaki bazik gruplar	30
Şekil 3.10. Azot içeren yüzey grupları.....	31
Şekil 3.11. Toz aktif karbon.....	32
Şekil 3.12. Granüler aktif karbon	33
Şekil 3.13. Pellet aktif karbon.....	33
Şekil 3.14. Aktif karbon üretim şeması	41
Şekil 3.15. Adsorpsiyon izoterm tipleri.....	64
Şekil 3.16. Reactive Red 195.....	93
Şekil 3.17. Reactive Blue 19.....	94
Şekil 3.18. Laboratuvar ortamında kurumaya bırakılan ceviz dış kabukları	95
Şekil 3.19. Laboratuvar ortamında kurumaya bırakılan Antep fıstığı dış kabukları	98
Şekil 3.20. Kül fırınında numunelerin kül tayini.....	98
Şekil 3.21. Karbonizasyon işlemlerinde kullanılan borusal reaktör ve çeker ocağı	99
Şekil 3.22. Karbonizasyon işleminin yapıldığı deney düzeneği.....	99
Şekil 4.1. Ceviz dış kabuğunun FTIR spektrumu	103
Şekil 4.2. Ceviz dış kabuğu XRD spektrumu	104
Şekil 4.3. Ceviz dış kabuğuna ait SEM görüntüleri	105
Şekil 4.4. Antep fıstığı dış kabuğunun FTIR spektrumu.....	106
Şekil 4.5. Antep fıstığı dış kabuğunun XRD spektrumu	107
Şekil 4.6. Antep fıstığı dış kabuğuna ait SEM görüntüleri	108

	Sayfa
Şekil 4.7. AFDK4'e ait gözenek boyut dağılım grafiği.....	111
Şekil 4.8. AFDK4'e ait N ₂ adsorpsiyonu izoterm grafiği.....	111
Şekil 4.9. AFDK4'e ait FTIR spektrumu	112
Şekil 4.10. AFDK4'e ait SEM görüntüleri.....	113
Şekil 4.11. AFDK4'e ait XRD spektrumu	114
Şekil 4.12. AFDK5'e ait gözenek boyut dağılım grafiği	115
Şekil 4.13. AFDK5'e ait N ₂ adsorpsiyonu izoterm grafiği	115
Şekil 4.14. AFDK5'e ait FTIR spektrumu	116
Şekil 4.15. AFDK5'e ait SEM görüntüleri.....	118
Şekil 4.16. AFDK5'e ait XRD spektrumu	119
Şekil 4.17. AFDK6'ya ait gözenek boyut dağılım grafiği	120
Şekil 4.18. AFDK6'ya ait N ₂ adsorpsiyonu izoterm grafiği.....	120
Şekil 4.19. AFDK6'ya ait FTIR spektrumu	121
Şekil 4.20. AFDK6'ya ait SEM görüntüleri	122
Şekil 4.21. AFDK6'ya ait XRD spektrumu	123
Şekil 4.22. AFDK9'a ait gözenek boyut dağılım grafiği	124
Şekil 4.23. AFDK9'a ait N ₂ adsorpsiyonu izoterm grafiği	124
Şekil 4.24. AFDK9'a ait FTIR spektrumu	125
Şekil 4.25. AFDK9'a ait SEM görüntüleri.....	126
Şekil 4.26. AFDK9'a ait XRD spektrumu	128
Şekil 4.27. AFDK10'a ait gözenek boyut dağılım grafiği	128
Şekil 4.28. AFDK10'a ait N ₂ adsorpsiyonu izoterm grafiği.....	129
Şekil 4.29. AFDK10'a ait FTIR spektrumu	130
Şekil 4.30. AFDK10'a ait SEM görüntüleri	131
Şekil 4.31. AFDK10'a ait XRD spektrumu	133
Şekil 4.32. CDK4'e ait gözenek boyut dağılım grafiği	135
Şekil 4.33. CDK4'e ait N ₂ adsorpsiyonu izoterm grafiği.....	136
Şekil 4.34. CDK4'e ait FTIR spektrumu.....	137
Şekil 4.35. CDK4'e ait SEM görüntüleri	138
Şekil 4.36. CDK4'e ait XRD spektrumu	139
Şekil 4.37. CDK5'e ait gözenek boyut dağılım grafiği	140

	Sayfa
Şekil 4.38. CDK5'e ait N ₂ adsorpsiyonu izoterm grafiği.....	140
Şekil 4.39. CDK5'e ait FTIR spektrumu.....	141
Şekil 4.40. CDK5'e ait SEM görüntüleri	142
Şekil 4.41. CDK5'e ait XRD spektrumu	144
Şekil 4.42. CDK6'ya ait gözenek boyut dağılım grafiği	144
Şekil 4.43. CDK6'ya ait N ₂ adsorpsiyonu izoterm grafiği.....	145
Şekil 4.44. CDK6'ya ait FTIR spektrumu.....	146
Şekil 4.45. CDK6'ya ait SEM görüntüleri	147
Şekil 4.46. CDK6'ya ait XRD spektrumu.....	149
Şekil 4.47. CDK9'a ait gözenek boyut dağılım grafiği	149
Şekil 4.48. CDK9'a ait N ₂ adsorpsiyonu izoterm grafiği.....	150
Şekil 4.49. CDK9'a ait FTIR spektrumu.....	151
Şekil 4.50. CDK9'a ait SEM görüntüleri	152
Şekil 4.51. CDK9'a ait XRD spektrumu	154
Şekil 4.52. CDK10'a ait gözenek boyut dağılım grafiği	154
Şekil 4.53. CDK10'a ait N ₂ adsorpsiyonu izoterm grafiği.....	155
Şekil 4.54. CDK10'a ait FTIR spektrumu.....	156
Şekil 4.55. CDK10'a ait SEM görüntüleri	157
Şekil 4.56. CDK10'a ait XRD spektrumu.....	159
Şekil 4.57. CDK6 kodlu numune için adsorplanan RB19 miktarının zamanla değişim grafiği.....	162
Şekil 4.58. CDK6 Kodlu numune için adsorplanan RR195 miktarının zamanla değişim grafiği.....	163
Şekil 4.59. CDK6 kodlu numune için 25, 40 ve 50 °C de RB19 adsorpsiyonu yalancı birinci mertebeye kinetik grafiği	164
Şekil 4.60. CDK6 kodlu numune için 25, 40 ve 50 °C de RR195 adsorpsiyonu yalancı birinci mertebeye kinetik grafiği	165
Şekil 4.61. CDK6 kodlu numune için 25, 40 ve 50 °C de RB19 adsorpsiyonu yalancı ikinci mertebeye kinetik grafiği.....	166
Şekil 4.62. CDK6 kodlu numune için 25, 40 ve 50 °C de RR195 adsorpsiyonu yalancı ikinci mertebeye kinetik grafiği.....	167

Şekil 4.63. CDK6 kodlu numune için 25, 40 ve 50 °C de RB19 adsorpsiyonu partikül içi difüzyon kinetiği grafikleri.....	168
Şekil 4.64. CDK6 kodlu numune için 25 °C de RB19 adsorpsiyonu partikül içi difüzyon kinetiği grafiği.....	170
Şekil 4.65. CDK6 kodlu numune için 40 °C de RB19 adsorpsiyonu partikül içi difüzyon kinetiği grafiği.....	172
Şekil 4.66. CDK6 kodlu numune için 50 °C de RB19 adsorpsiyonu partikül içi difüzyon kinetiği grafiği.....	174
Şekil 4.67. CDK6 kodlu numune için 25, 40 ve 50 °C de RR195 adsorpsiyonu partikül içi difüzyon kinetiği grafiği.....	175
Şekil 4.68. CDK6 kodlu numune için 25 °C de RR195 adsorpsiyonu partikül içi difüzyon kinetiği grafiği.....	176
Şekil 4.69. CDK6 kodlu numune için 40 °C de RR195 adsorpsiyonu partikül içi difüzyon kinetiği grafiği.....	178
Şekil 4.70. CDK6 kodlu numune için 50 °C de RR195 adsorpsiyonu partikül içi difüzyon kinetiği grafiği.....	180
Şekil 4.71. CDK6 kodlu numune için 25, 40 ve 50 °C de RB19 adsorpsiyonu elovich kinetiği grafiği	183
Şekil 4.72. CDK6 kodlu numune için 25, 40 ve 50 °C de RR195 adsorpsiyonu elovich kinetiği grafiği	184
Şekil 4.73. CDK6 kodlu numune için RB19 adsorpsiyonu langmuir izoterm grafiği.....	185
Şekil 4.74. CDK6 kodlu numune için RR195 adsorpsiyonu langmuir izoterm grafiği.....	186
Şekil 4.75. CDK6 kodlu numune için RB19 adsorpsiyonu freundlich izoterm grafiği.....	187
Şekil 4.76. CDK6 kodlu numune için RR195 adsorpsiyonu freundlich izoterm grafiği.....	188
Şekil 4.77. CDK6 kodlu numune için RR195 adsorpsiyonu D-R izoterm grafiği.....	189

Şekil 4.78. CDK6 kodlu numune için RB19 adsorpsiyonu D-R izoterm grafiği.....	189
Şekil 4.79. CDK6 kodlu numune için RR195 adsorpsiyonu temkin izoterm grafiği.....	191
Şekil 4.80. CDK6 kodlu numune için RB19 adsorpsiyonu temkin İzoterm grafiği.....	191
Şekil 4.81. CDK6 kodlu numune için RB19 adsorpsiyonuna ait van't hoff grafiği.....	193
Şekil 4.82. CDK6 kodlu numune için RR195 adsorpsiyonuna ait van't hoff grafiği.....	194
Şekil 4.83. CDK6 kodlu numune için 25, 40 ve 50 ⁰ C'de RB19 adsorpsiyonu sıcaklığa bağlı yüzde değişimi.....	194
Şekil 4.84. CDK6 kodlu numune için 25, 40 ve 50 ⁰ C'de RR195 adsorpsiyonu sıcaklığa bağlı yüzde değişimi.....	194



SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler	Açıklama
%	Yüzde
Å	ångström (10^{-10} m)
°C	Santigrat derece sıcaklığı
C _o	Başlangıç derişimi
dak	Dakika
E	Aktivasyon enerjisi
g	Gram
J	Joule
k	Hız sabiti
kJ	Kilojoule
L	Litre
mg	Miligram
ml	Mililitre
mmol	Milimol
nm	Nanometre
R	İdeal gaz sabiti (J/mol.K)
R ²	Regresyon kararlılık indeksi
T	Mutlak sıcaklık (K)
β_i	Regresyon katsayısı
ΔG^0	Serbest entalpi değışimi
ΔH^0	Entalpi değışimi
ΔS^0	Entropi değışimi
ε	Deneysel hata
μm	Mikrometre

Kısaltmalar

AFDK	Antep fıstığı dış kabuğu
BET	Brunauer-Emmett-Teller Yüzey alanı tayin cihazı
CDK	Ceviz dış kabuğu
D-R	Dubinin-Radushkevich
FT-IR	Fourier Transform İnfrared Spektrofotometresi
HOMO	Highest occupied molecular orbital
LUMO	Lowest unoccupied molecular orbital
ppm	Part Per Milion (Milyonda Bir)
RB19	Reactive Blue 19
rpm	Rotation Per Minute (Dakikada Dönme)
RR195	Reactive Red 195
SEM	Taramalı Elektron Mikroskopisi
UV/VİS	Ultraviyole/Görünür Bölge Moleküler Adsorpsiyon Spektroskopisi
XRD	X ışınları spektroskopisi

1. GİRİŞ

Son yıllarda gelişen teknoloji ve sanayileşmeyle birlikte, insanoğlunun yaşam standartı her ne kadar yükselmiş olsa da, bu gelişme kendisiyle birlikte birçok sorunu beraberinde ortaya çıkarmıştır. Bu sorunlardan en önemlisi, bilim adamlarının uğraştığı ve insanlık var oldukça uğraşmaya devam edeceği çevre kirliliğidir. Çeşitli kirletici kaynaklarından ortaya çıkan katı, sıvı ve gaz formundaki kirleticiler havaya, suya, toprağa ve nihayetinde ekosisteme zarar vermektedir.

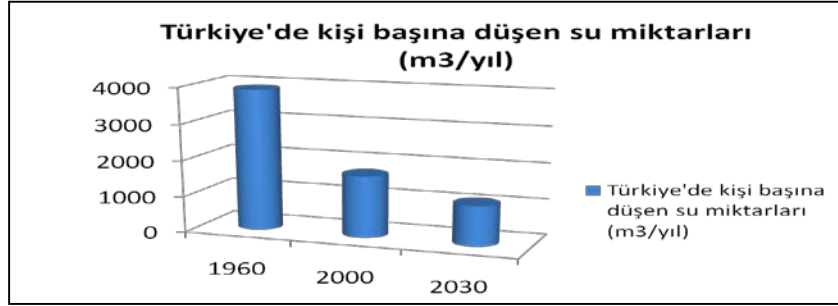
Çevre kirliliği sadece ülke bazında değerlendirilecek bir sorun değildir. Evrensel boyutlarda değerlendirilmesi gereken bu sorun, bir ülkenin önce kendisi, sonra yakın çevresindeki ülkeleri ve nihayetinde tüm dünyayı etkileyecektir. Çernobil nükleer kazası buna verilebilecek en güzel örneklerin başında gelmektedir.

Ekolojik dengenin bozulmaya başlaması, ülkelerdeki nüfus artışının hızlanmasıyla doğru orantılı olarak doğal kaynakların bilinçsizce harcanmaya devam edilmesi sonucu ortaya çıkan kirlilik günümüzde de çözümü aranan en büyük sorun haline gelmiştir.

Çevresel kirliliğin sebebi olan yeryüzündeki tüm kirlilikler yağmur, erozyon gibi farklı yollarla suya karıştığından dolayı su kirliliği insan sağlığını etkilemektedir. Ayrıca ülkelerin nüfusunun çoğalması nedeniyle temiz su kaynaklarına olan gereksinim günden güne artmakta ancak temiz su kaynaklarına ulaşım zorlaşmaktadır. Bundan dolayı sulardaki kirliliğin ortadan kaldırılması elzem hale gelmiştir. Su kaynaklarının arıtılması için günümüzde adsorpsiyon temelli prosesler üzerine araştırmalar yapılmakta ve çalışmalar devam etmektedir (Gündoğdu, 2010).

Su kirliliği, çevre kirliliğinin bir parçası olup, su kaynaklarının kimyasal, fiziksel ve biyolojik etkilerle doğal özelliklerinin bozulmasıdır. Su kaynaklarının bilinçsizce kirlitmeye devam edilmesi halinde günlük yaşantımızın en önemli parçası olan içme suyu temininde de sıkıntılar yaşanacaktır. Dünya Gıda ve Tarım Örgütü (FAO) verilerine göre su sıkıntısı yaşayan kesimin dünya nüfusuna oranı 1995 yılında %12 iken bu oranın 2025 yılında %15'e yükselmesi tahmin edilmektedir. Yine 1995 yılında su sıkıntısı yaşayan kesimin dünya nüfusuna oranı %29 iken, 2025 yılında bu oranın %34 olacağı tahmin edilmektedir. Aşağıda gösterilen şekilden anlaşılabacağı üzere, ülkemizde de kişi

başına düşen içme suyu miktarı nüfus artışıyla ters orantılı olarak azalmakta ve kaynakların etkili kullanılmaması halinde su fakiri bir ülke haline dönüşeceğimizi göstermektedir (İbadullayeva ve ark., 2019).



Şekil 1.1 Yıllara göre kişi başına düşen içme suyu miktarı.

Gün geçtikçe artan çevre kirliliğinin minimum düzeye indirilebilmesi ve kirliliklerin giderilebilmesi için geçmiş yıllardan beri birçok yöntem arayışına girilmiştir. Geliştirilen yöntemlerin pahalı, yatırım ve işletme maliyetlerinin yüksekliği ve yeni kirliliklere yol açması sebebiyle farklı seçenek olarak ucuz, kullanımı kolay ve çevreyi kirliletmeyen farklı yöntemlerin ortaya çıkması tercih sebebi olmuştur. Bu yöntemlerden biri de adsorpsiyon tekniğidir. Adsorpsiyon tekniği kirlleticileri ortamdan uzaklaştırmak için sıvı ve gaz fazı uygulamalarında yaygın olarak kullanılmaktadır.

Adsorpsiyon sayesinde kirlenen suların eski haline döndürülüp tekrardan insanların hizmetine sunulması mümkündür. Adsorpsiyon prosesinde en önemli kısım, adsorpsiyon için gerekli olan adsorbatın kalitesidir. Adsorbatın kalitesi; yüzeyinde bulunan gözeneklerin çapı ve adsorbat yüzey alanıyla doğru orantılıdır. Çünkü adsorbat yüzeyinde bulunan gözenekler kirliliğe sebep olan maddeleri içine alıp, sistemden uzaklaştırılmasında rol oynarlar. Bu nedenden dolayı adsorpsiyon prosesinde kullanılacak olan adsorbatların yüzey alanlarının genişletilmesi ve maksimum temizlik sağlanması önem arz etmektedir (Küçük, 2019).

Aktif Karbon (AC), yüzey alanının ve gözenek hacminin yüksek olması sayesinde adsorpsiyon işlemlerinde kirliliklerin uzaklaştırılması amacıyla eski zamanlardan beri sıklıkla kullanılan bir adsorplayıcıdır. Aktif karbonun önemi her geçen gün daha da çok artmakta ve adsorplayıcı olarak ihtiyaç duyulmaktadır. Bu sebepten dolayı aktif karbon üretiminde maliyetleri en aza indirgeyebilmek için atık maddelere

yönelim artmıştır. Doğada bolca mevcut halde olan biyokütlelerden, yenilenebilir, karbon içeriği yüksek ve özellikle tarımsal atık durumunda olanların aktif karbon üretimine dahil edilmesi gerekmektedir. Bu sayede hem atık maddeler değerlendirilecek hem de çevre kirliliğinin önüne geçilecektir.





2. KAYNAK BİLDİRİŞLERİ

Seyyed ve ark. (2021), yaptıkları çalışmada, düşük maliyetli bir biyo-adsorban ve tarımsal atık olan *Astragalus Mongholicus* maddesinden kimyasal aktivasyonla KOH, H₃PO₄ ve HCl emdirilerek, 500 ve 700 ° C'de N₂ atmosferi altında ısıtılarak fiziksel aktivasyonla aktif karbon üretmişlerdir. Üretilen aktif karbonlar ile atık sulardan Diclofenac maddesinin adsorpsiyonunu çalışmışlardır. Hammaddeye H₃PO₄ emdirilerek üretilen aktif karbonun (BET Yüzey Alanı: 596 m²/g) Diclofenac gideriminde %80.8, KOH emdirilerek üretilen aktif karbonun (BET Yüzey Alanı: 450 m²/g) Diclofenac gideriminde %59.3, HCl emdirilerek üretilen aktif karbonun (BET Yüzey Alanı: 156 m²/g) ise Diclofenac gideriminde %29.8 oranında adsorbe ettiğini belirtmişlerdir.

Kazak ve Sungur (2020), yaptıkları çalışmada *Thuja Orientalis* bitkisi kozalağından aktif karbon hazırlanması ve Reaktif Mavisi 49 boyarmaddesinin adsorpsiyonunu araştırmışlardır. Hammaddenin kurutma ve öğütme işlemlerinden sonra 500 °C'de ZnCl₂ ile farklı oranlarda emdirilerek aktivasyonu sağlanmıştır. Aktivasyon işlemleri sonucunda *Thuja Orientalis* kozalaklarının ZnCl₂ ile kütlece 1:2 oranında emdirilmesi sonucu elde edilen ürünün en yüksek yüzey alanına (1195 m²/g) ve mikro gözenek hacmine (0.599 cm³/g) sahip aktif karbon olduğunu tespit etmişlerdir. Reaktif mavisi 49'un gideriminde aktif karbonun giderim kapasitesi Langmuir izoterm modeline göre 95.239 mg/g olduğunu ve elde edilen aktif karbonun giderim kapasitesinde bir değişiklik olmadan en az on kez adsorpsiyon-desorpsiyon döngüsünde kullanılabilir olduğunu belirtmişlerdir.

Lucas ve ark. (2020), yaptıkları çalışmada; *Sibipiruna* aktif karbonu üzerine Rodamin B. boyarmaddesi ve metforminin eş zamanlı adsorpsiyonunu gerçekleştirmiştir. Aktif karbon hazırlanırken kimyasal aktivasyonunda KOH, K₂CO₃ ve K₂C₂O₄ kullanılmış olup, K₂C₂O₄ kullanılarak yapılan aktivasyon sonucunda 1984 m²/g BET yüzey alanına sahip aktif karbon üretilmiştir. 30 °C' de eş zamanlı olarak yapılan adsorpsiyon deneylerinde, Rodamin B. boyarmaddesinin adsorpsiyon kapasitesinin 630.94 mg/g ve metforminin adsorpsiyon kapasitesinin ise 103.83 mg/g olduğunu belirtmişlerdir.

Kuyucu ve ark. (2020), yaptıkları çalışmada atık Zivzik Narı posasından 1:1 oranında ZnCl₂ emdirilerek kimyasal aktivasyonla aktif karbon üretmiş ve Metilen mavisi ile Kristal violet boyarmaddelerinin adsorpsiyonunda kullanmışlardır. Üretilen aktif

karbonun BET Yüzey alanı $1513.05 \text{ m}^2/\text{g}$ olarak ölçülmüş olup her iki boyarmadde için üç farklı sıcaklıkta ($25\text{-}35\text{-}45 \text{ }^\circ\text{C}$) boyarmadde giderimi çalışılmıştır. Sıcaklık arttıkça adsorpsiyon kapasitesinin arttığını, adsorpsiyon izoterm modellerinden Langmuir İzoterm Modeline daha uygun olduğu, kinetik modelleme çalışmalarından Pseudo 2. Kinetik modele uygun olduğu ve termodinamik incelemelerde adsorpsiyon prosesinin endotermik olduğu ortaya konulmuştur.

Şamdan (2019), yaptığı doktora tez çalışmasında; şeftali çekirdeğinden fosforik asit (H_3PO_4) kullanılarak kimyasal aktivasyon yöntemiyle aktif karbon üretimi ve karakterizasyonu gerçekleştirmiştir. Üretilen aktif karbonlar arasında en yüksek yüzey alanı 3:1 emdirme oranında $400 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de $1399 \text{ m}^2/\text{g}$ olarak elde edilmiştir. %30 HNO_3 . 6 saat ve $90 \text{ }^\circ\text{C}$ modifikasyon parametrelerini optimum koşullar olarak belirlemiştir. Optimum koşullarda üretilen aktif karbonun ve modifiye aktif karbonun Cd^{+2} adsorpsiyon çalışmalarını gerçekleştirmiştir. Adsorpsiyon sürecinde optimum koşullar aktif karbon için pH 6, süre 24 saat, sıcaklık $25 \text{ }^\circ\text{C}$ olarak belirlenirken modifiye aktif karbon için pH 6, süre 6 saat ve sıcaklık $45 \text{ }^\circ\text{C}$ olarak belirlemiştir. Cd^{+2} adsorpsiyonunda optimum koşullarda aktif karbon ile 13.98 mg/g giderim elde edilirken modifiye aktif karbon ile 84.03 mg/g giderim elde edilmiştir.

Egbosiuba ve ark. (2019), yaptıkları çalışmada; piroliz süresi ve sıcaklığının Boş Meyve Demetinden (EFB) üretilen biyokömürün verim, sabit karbon ve fizikokimyasal özelliklerine etkisi araştırılmıştır. Üretilen aktif karbonun üzerine Metilen Mavisi adsorpsiyonu incelenmiştir. $600 \text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklık ve 45 dakika aktivasyon süresinde 1.5 M'lık KOH aktivasyonunda yapılan araştırmalar sonucunda $2114 \text{ m}^2/\text{g}$ BET yüzey alanına sahip aktif karbon üretilmiştir. Metilen Mavinin maksimum adsorpsiyonu; pH (10), adsorban dozajı (30 mg), temas süresi (40 dakika), sıcaklık ($50 \text{ }^\circ\text{C}$) ve başlangıç konsantrasyonu (50 mg / L) koşullarında meydana geldiğini belirtmişlerdir.

Kopaç ve Sulu (2019), yaptıkları çalışmada; Zonguldak-Kilimli yöresinden alınan kömürlerin fiziksel ve kimyasal yöntemler kullanılarak aktifleştirilmesiyle elde edilen aktif karbonların Bazik Kırmızı 46 tekstil boyar maddesinin sulu çözeltiden adsorpsiyonunu araştırmışlardır. Kimyasal aktivasyonda KOH kullanılmış olup, fiziksel aktivasyon (PAC) ve kimyasal aktivasyonla (CAC) elde edilen aktif karbonlarla, ticari aktif karbonun (AC) renk giderim performansları karşılaştırılmıştır. Adsorpsiyon deneyleri kesikli sistemde 25 , 30 ve 35°C sabit sıcaklıklarda yürütülmüştür. Langmuir

modelinden belirlenen adsorpsiyon kapasiteleri 25, 30 and 35°C’de sırasıyla. 62.7, 23.1, 19.6 (PAC); 201.6, 215.1, 231.5 (AC); ve 277.8, 307.7, 323.6 (CAC) mg/g olarak tespit edilmiştir.

Yılmaz ve Alagöz (2019), yaptıkları çalışmada Nar Kabuklarından kimyasal aktivasyon ile hazırlanan aktif karbon üzerinde Metilen Mavisinin adsorpsiyonunu incelemiştir. Nar kabukları kütlece 0.5:1, 1:1, 2:1, 3:1 KOH/nar kabuğu oranlarında KOH ile karıştırılıp (500-600 °C) farklı sıcaklıklarda karbonize edilmiştir. Yapılan BET analizlerinde. 3:1 KOH/nar kabuğu oranında ve 600 °C karbonizasyon sıcaklığında hazırlanmış aktif karbonun en yüksek yüzey alanına (900.12 m²/g) sahip olduğunu belirtmişlerdir. Adsorpsiyon çalışmaları kapsamında farklı başlangıç konsantrasyonlarının, sıcaklığın ve pH’ın metilen mavisinin adsorpsiyonuna etkisi araştırılmıştır. Farklı pH’larda yapılan çalışmalarda bazik ortamlarda Metilen mavi adsorpsiyonu arttığını ve pH 12 ortamında en iyi Metilen Mavisinin gideriminin sağlandığını belirtmişlerdir. Sıcaklığın etkisinin incelendiği çalışmalarda, sıcaklığın 25 °C’den 35 °C’ye ve 45 °C’ye yükseltilmesi adsorplanma hızını arttırdığını göstermiştir. Başlangıç konsantrasyonundaki artış aynı miktar adsorban tarafından adsorplanan boyarmadde miktarını attırdığını ortaya koymuştur.

Açıslı (2019), yaptığı çalışmada Doum Palm meyvesinin kabuklarından 1:1 oranında ZnCl₂ emdirilerek kimyasal aktivasyonla aktif karbon üretmiş olup BET Yüzey alanını 433.192 m²/g olarak belirlemiştir. Üretilen aktif karbonun BET, FT-IR, SEM, XRD, EDX ve TGA Analizlerini incelemiştir. Aktive edilmiş numunelerin gözenekliliğindeki artış, gözenek boyut dağılımından ve SEM görüntülerinden ortaya koymuştur. Termal gravimetrik analiz sonuçları, ham numunenin bozulmasının iki aşamada gerçekleştiğini göstermektedir. Ayrıca. EDX analizi sonucunda aktif karbonun yapısındaki çinko elementi, aktivasyon işleminin başarıyla gerçekleştirildiğini belirtmiştir.

Önal ve Tantekin (2018), yaptıkları çalışmada. adsorban madde olarak aktif karbon (Dew11Zn5), ham kil ve zeolit kullanmışlardır. Dew11Zn5 aktif karbonu, atık kayısıdan ZnCl₂ ile kimyasal aktivasyonla hazırlanmıştır. Dew11Zn5, kil ve zeolitin BET yüzey alanlarını sırasıyla 1060. 7.61 ve 1.84 m²/g olarak tespit etmişlerdir. Malatya tekstil işletmelerinde kullanılan 23 farklı boya adsorplanan madde olarak seçilmiş olup deneyler oda sıcaklığında 25 °C ve 1, 3, 12 ve 24 st’te gerçekleştirilmiştir. Kinetik sonuçlar,

DB2RN boyasının sulu çözeltiden zeolit üzerine adsorpsiyonunun yalancı ikinci mertebe modele uyumlu olarak gerçekleştiğini göstermiş ve DB2RN boyasının zeolit üzerine adsorpsiyon tipi, 500 mg/L boya konsantrasyonu için fiziksel adsorpsiyon, 1000 mg/L boya konsantrasyonu için kimyasal adsorpsiyon olduğu tespit etmişlerdir.

Pehlivan (2017), yaptığı çalışmada nar posası atığından üretilen aktif karbonun sulu çözeltilerden reaktif kırmızı (procion red MX 5B) adsorpsiyonunu incelemiştir. Aktif karbon üretiminde sıcaklık, emdirme süresi, emdirme oranı parametrelerinin etkisi araştırılmıştır. Aktivasyon deneyleri, kimyasal (KOH) kullanılarak, 500 °C ve 700 °C’de 0.5/1; 1/1; 2/1 emdirme oranlarında, 24 ve 48 saat emdirme süresinde gerçekleştirilmiştir. En yüksek yüzey alanına sahip aktif karbon 668.98 m²/g olarak belirlenmiştir. En yüksek giderim pH 1’de, 10 g/L adsorban varlığında, 50 ppm başlangıç derişiminde, 25°C’de %96.60 olarak bulunmuştur.

Marrakchi ve ark. (2017), yaptıkları çalışmada atık zeytin prina yağından üretilen etkili bir adsorban olarak aktif karbon-kil kompoziti üzerine asit mavis 29 ve metilen mavis adsorpsiyonunu araştırmışlardır. Aktif karbonun kimyasal aktivasyonunda 1:1 emdirme oranında K₂CO₃ kullanılmış olup 800 °C sıcaklık ve 120 dk aktivasyon süresinde üretim sağlanmıştır. 30 °C sıcaklıkta yapılan deneylerde; Asit mavis 29 boyarmaddesi için tek tabakalı adsorpsiyon kapasitesi 104.83 mg/g ve %83.81, Metilen mavi boyarmaddesi için yine tek tabakalı adsorpsiyon kapasitesi 178.64 mg/g ve %96.20 oranında olduğunu belirtmişlerdir.

Erdoğan (2017), yaptığı çalışmada kiraz çekirdeklerine NaOH ve KOH emdirilerek kimyasal aktivasyonla aktif karbon üretmiş ve Dispers sarı 211 boyarmaddesinin adsorpsiyonunu incelemiştir. 1:1 emdirme oranıyla hazırlanan aktif karbonlardan KOH ile aktive edilen aktif karbonun BET yüzey alanı 1380 m²/g, NaOH ile aktive edilen aktif karbonun BET Yüzey alanı ise 1276 m²/g olarak belirlenmiştir. KOH ile aktive edilen aktif karbonun adsorpsiyon kapasitesi 373.1 mg/g ve NaOH ile aktive edilen aktif karbonun adsorpsiyon kapasitesinin ise 305.8 mg/g olduğu belirtilmiştir. Ayrıca başlangıç boyarmadde konsantrasyonunun 150 mg/l olarak belirlendiği çalışmada, adsorbent miktarları (0.020 – 0.035 – 0.050 – 0.055 g) artırıldıkça adsorpsiyon kapasitesinin düştüğü belirtilmiştir.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Biyokütle

Biyokütle, dünyada artan nüfus ile orantılı olarak büyüyen enerji ihtiyacını karşılamak amacı ile kullanılan alternatif bir enerji kaynağıdır. Biyokütle sayesinde enerji kaynağı artarken fosil yakıtlara olan ihtiyaç azalacak ve fosil yakıtlarının doğaya verdiği zarar en aza indirilecektir (Önal, 2007).

Biyokütle genellikle biomass olarak kullanılır. Bios, Yunancada yaşam anlamına gelir. Bu şekilde biyokütle tanımlanırken yaşayan bir kütleden bahsetmek gerekmektedir. Kendini yenileyebilen, karada ve suda yetişebilen, hayvansal atıklar ve kentsel atıkları içeren tüm maddeler biyokütle olarak tanımlanabilir (Önal, 2007). Bir başka deyişle yapısında karbonhidrat bulunduran bitkisel ve hayvansal formlarda bulunabilen tüm maddelerdir. Temel yapı taşları karbon, oksijen ve hidrojen (Açıkalın, 2010).

Biyokütle petrol, doğal gaz ve kömür gibi fosilleşmiş yakıtlar değildir. Yenilenebilir ve kullanıldıktan sonra biyokütlenin özelliğine göre kısa sürede tekrar yetişebilen maddelerdir. Özellikle bitkisel ürünler yetiştirme esnasında karbondioksit kullandıklarından dolayı enerji kaynağı olarak kullanıldıklarında karbonca nötr bir özelliğe sahip olacak ve fosil yakıtların yaptığı zararı vermeyecektir (El Bassam, 2010).

Biyoküteller, bitkilerin güneşten gelen ışını bünyelerine alıp kullanarak kimyasal enerji elde etmeleri sonucu oluşmaktadır. Ayrıca bitkiler toprakta bulunan suyu ve atmosferde bulunan karbondioksiti kullanarak organik ürün sentezi yaparlar. Söz konusu reaksiyon aşağıda gösterilmiştir. Reaksiyonda görülebileceği gibi bitkilerde ilk oluşan ürün karbonhidrattır.



Bu reaksiyon esnasında yapıda bulunan klorofil katalizör görevi görmektedir. Bu denklemde bir mol karbon 470 kJ'lük bir enerji absorbe etmekte ve oluşan maddenin yakılmasında 16 mJ/kg'lık ısı açığa çıkmaktadır.

Meydana gelen biyokütlenin değeri, biyokütlenin türüne ve oluşan molekülün kimyasal özelliklerine bağlı olarak değişmektedir. Bu yüzden biyokütle kullanımların da özellikle yüksek karbon içeriğine sahip olan biyoküteller tercih edilmektedir. Ayrıca

biyokütlelerin farklı bölgede yetişmiş olması da biyokütlelerin kimyasal yapısında farklılıklar meydana getirmektedir (McKendry, 2002).

3.1.1. Biyokütle kaynakları

Biyokütle bütünüyle bitki ve bitki temelli maddelerden oluşmasına rağmen bütün bitkiler biyoenerji ve biyoyakıt üretmek için kullanılamaz. Biyoyakıt ve biyoenerji üretimindeki başarı biyokütlenin kalitesine bağlıdır. Bunların yanında biyokütle seçiminde birçok faktörün göz önünde bulundurulmalıdır. Biyokütlerde olması gereken özellikler;

- Depolamaya uygun olmalı
- İhtiyaç halinde her zaman ekilebilir olmalı
- Taşımaya elverişli olmalı
- Ön işlem uygulandığında maliyeti düşük olmalı
- Depolama maliyeti uygun olmalı
- Çevresel faydası bulunmalı
- Biyoyakıt ve biyoenerji üretmek için uygun olmalı (Lee ve ark.. 2012)

Biyokütleden elde edilen toplam enerjinin yaklaşık olarak %65'i orman ürünlerinden elde edilirken %35'i tarım üretimi atıklarından elde edilmektedir. Biyokütle olarak kullanılan ürünleri üç başlık altında toplayabiliriz (Budak, 2017).

Tarım Üretimi Atıkları

- Meyve kabukları
- Hayvansal atıklar
- Endüstriyel atıklar

Orman Ürünleri Atıkları

- Odun ve kereste atıkları
- Ormandan toplanan atıklar

Enerji Bitkileri

- Çim
- Bitkisel harmanlar
- Baklagiller
- Su bitkileri
- Şeker pancarı vb. enerji bitkileri



Şekil 3.1. Genel anlamıyla biyokütle kaynakları.



Şekil 3.2. Bazı biyokütle kaynakları.

3.1.2. Biyokütlenin önemi

Biyokütlenin en temel formu olan odun eskilerden beri insanların kullandığı bir enerji kaynağıdır. Geleneksel olarak insanlar biyokütleden ya doğrudan yakma sonucu ya da bazı işlemler gerçekleştirerek farklı şekillerde faydalanırlar. Biyokütle tarih boyunca her yerde bulunduğundan dolayı insanlar için en rahat ulaşılabilecek bir kaynaktır. Bundan dolayı biyokütlenin fazlaca bulunduğu noktalarda sanayi artmış ve insanlar enerji tüketiminin bir kısmını biyokütleden sağlamaya başlamışlardır (Demirbaş, 2001).

Biyokütle kaynakları yenilenebilir ve ucuzdur. Bu yüzden fosil yakıtlarına göre daha avantajlıdır. Her ülkede yetiştirilebileceğinden ülkeler kendi enerjilerini kendileri sağlayacak ve dış ülkelere bağımlılık azalacaktır. Ayrıca fosil yakıtlarındaki gibi pahalı depolama işlemleri gerektirmediğinden genel maliyet düşecektir. Bunlara ilaveten biyokütleyi yetiştirmek amaçlı birçok yere ekilecek bu bitkiler hem çölleşmeden kurtulacak hem de dünyada oluşan sera gazı etkisi ve küresel ısınmaya çare oluşturulacaktır. Her bölgeye ekilen biyokütleler yüzünden buralarda çalışması gereken insanlara ihtiyaç duyulacak ve istihdam sağlanacaktır (Açıkalın, 2010).

Biyokütle çok amaçlı kullanılabilir ve enerji kaynağı olarak kullanımında ise değişik formlara dönüştürülebilir. Bu dönüşümler sayesinde biyokütle katı, sıvı ve gaz haline getirilebilir. Bu, biyokütlenin en büyük avantajı olup yenilenebilir enerji kaynakları arasında bu özelliğe sahip tek maddedir (Bridgwater, 2000).

3.1.3. Biyokütlenin dönüşümü

Biyokütle genel olarak iki farklı şekilde dönüşüme uğrar. Bunlar kimyasal bozunma ve biyolojik parçalanmadır. Fakat günümüzde kullanılan teknoloji sayesinde 3 farklı kategoride sıralanabilir. Bunlar biokimyasal dönüşüm, agrokimyasal dönüşüm ve termokimyasal dönüşümdür (Demirbaş, 2001).

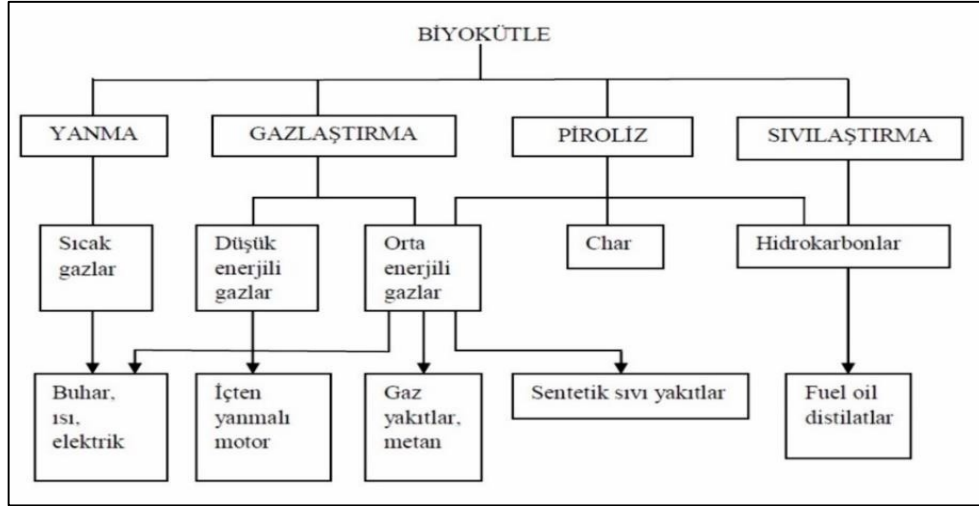
Biyokimyasal dönüşüm genellikle mikrobiyal parçalanma ve fermentasyondur. Genellikle yüksek nem oranına sahip otsu bitkiler bu dönüşüm için en uygun biyokütlelerdir (Ansari, 2017).

Agrokimyasal dönüşüm ise genellikle tohumlar üzerinde çalışılan ve onları daha güçlü ve daha verimli hale getirmek amacıyla çalışılan bir dönüşüm sistemidir (Sparks ve ark., 2017).

Termokimyasal dönüşüm biyokütleden en fazla enerji elde edilen dönüşümdür ve bu dönüşümde kullanılan biyokütleler genellikle düşük nem oranına sahip biyokütleler ve odun cinsinde olanlardır (Van de Kaa ve ark., 2017).

3.1.4. Termokimyasal dönüşüm teknikleri

Biyokütleye uygulanan uygun dönüşüm teknikleri sayesinde katı, sıvı ve gaz yakıtlar elde edilebilir. Bunların yanında biyokütleden kimya endüstrisi için kullanılabilecek değerli kimyasalların eldesi de mevcuttur. Burada elde edilecek olan yakıt ve kimyasalların kalitesi, hammadde olarak kullanılan biyokütlenin cinsine bağlı olabileceği gibi dönüşüm sürecinde uygulanan tekniklere de bağlılık göstermektedir.



Şekil 3.3. Biyokütlenin Termokimyasal Dönüşümü.

Termokimyasal dönüşüm, biyoküteller için en çok tercih edilen dönüşüm tekniklerinden biridir. Biyokütleden en yüksek ve en kaliteli enerji bu yöntemle elde edilir. Termokimyasal dönüşümü yanma, gazlaştırma, sıvılaştırma ve piroliz olarak 4 ana başlık altında toplamak mümkündür (Demirbaş, 2001).

3.1.4.1. Yanma

Biyokütleden yakma ile faydalanma tekniği en eski dönemlerde bile kullanılan bir dönüşüm yöntemidir. Dünyada var olan biyokütleden yaklaşık olarak %97'si gibi çok büyük bir oranı yakma ile kullanılmaktadır (Demirbaş, 2006). Biyoküteller genellikle ev ya da endüstride yakılarak ısı elde edilir. Endüstrilerde elde edilen ısı suya verilerek su buharı elde edilir. Bu su buharından türbin ve jeneratörler yardımıyla elektrik enerjisi üretilir (Demirbaş, 2008). Genellikle kullanılan biyokütleden elde edilen enerji ile üretilen elektrik verimi oldukça düşüktür (Masters, 2013).

Biyokütlenin yakma işlemi biyokütlenin oksijenle tepkimeye girerek biyokütle içerisindeki moleküllerin bağlarının koparak bağ enerjisinin ısıya dönüşmesi ile enerji elde edilir. Bu şekilde biyokütlenin yapısında bulunan karbon ve hidrojen atomları oksitlenir. Biyokütlenin yanması sonucu biyokütleden çeşitli gazlar çıkar ve bu gazların ortalama sıcaklığı yaklaşık 800°C ile 1000°C arasında değişir (Saxena, 2008). Yakma işlemi sonucu biyokütleden elde edilen enerji, biyokütlenin cinsine göre değişir. Bunun

sebebi biyokütlerde bulunan karbon miktarı olup yanma sonucu karbondioksit olarak yapıdan ayrılır (Tewarson, 1990).

Yakma işlemi için kullanılan biyokütlenin nem miktarı önemli olup bu nem miktarının %50'yi aşmaması istenir. Aksi takdirde biyokütleden alınacak ısı miktarı biyokütlenin nem miktarını azaltmak için kullanılan ısıdan düşük olacağından yüksek nem miktarlı biyokütler tercih edilmemektedir (Goyal ve ark., 2008).

3.1.4.2. Gazlaştırma

Gazlaştırma, biyokütlenin yanıcı bir gaza dönüşmesi amacıyla kısmi oksijenli ortamda 800-900°C'ye kadar ısıtılmasıyla gerçekleştirilen bir prosesdir (Overend ve ark., 2012). Bu sürecin basamakları şu şekilde oluşmaktadır (Singhania ve ark., 2009).

- Biyokütlenin ısıtılmasıyla katı, gaz ve birincil katran oluşumu.
- Sıcaklığın artmasıyla birincil katranın parçalanması ve ikincil ve üçüncül katran oluşumu.
- Sıcaklığın yükselmesi sonucu ikincil ve üçüncül katranın parçalanması ve gaz oluşumu.
- Son ürün olarak çıkan katının kısmi oksidasyonu ve yakılabilir gazların oksidasyonu.

Gazlaştırma proseslerinde biyokütle içerisindeki kül içeriği hariç olmak üzere farklı gaz ürünlerine tamamen dönüşebilirler. Bu işlemler sonucunda katı ve sıvı hiç oluşmaz veya az miktarda oluşur. Gazlaştırma prosesinden alınan gazlar ve miktarları biyokütlenin cinsine bağlı olarak değişir. Ayrıca biyokütler genel olarak yüksek miktarda uçucu madde içerdiklerinde bu işlem kolaylıkla gerçekleştirilir (Zhen, 1993).

Gazlaştırma süreci genel olarak 3 farklı şekilde gerçekleştirilir. Bunlar biyokütlenin oksijen ortamında, buhar ortamında ve hava ortamında ısıtılmasıyla gerçekleştirilir (Singhania ve ark., 2009). Hava varlığında gazlaştırma işlemi en çok kullanılan teknolojilerden biridir. Bu şekilde ekstra oksijen kullanmadan biyokütlenin cinsine göre verim oranı değişken ürün elde edilir. Bu işlemde sıcaklık genellikle 900-1100°C arasındadır. Oksijenli ortamda gazlaştırma işlemi oksijen varlığının yüksekliği sebebiyle fazladan güvenlik önlemi alınarak gerçekleştirilir. Bu işlemde sıcaklık 1000-1400°C arasında olup işlem sonucu elde edilen enerji içeriği hava ortamındakine göre daha yüksektir. Buhar ortamında bu işlemin gerçekleştirilmesi durumunda katı, katran ve

gaz elde edilir. Gazlar genellikle hidrojen, karbonmonoksit, karbondioksit, metan ve hafif hidrokarbonlardır (Kaltschmitt ve ark., 2007).

3.1.4.3. Sıvılaştırma

Sıvılaştırma, biyokütlenin düşük sıcaklık ve yüksek basınçta ya da orta sıcaklık ve yüksek basınçta hidrojen gazı ve biyokütleye ve istenilen sıvıya uygun katalizör eşliğinde biyokütleden sıvı elde etmek amacıyla yapılan bir süreçtir. Sıvılaştırma işleminde kullanılan biyokütleyi kurutmaya ihtiyaç duyulmamaktadır. Bu işlem ile elde edilen sıvı, piroliz ile elde edilen sıvıdan hem fiziksel hem de kimyasal olarak daha kararlıdır (Değirmen, 2012).

Bu işlem esnasında biyokütle içerisindeki makro yapılar katalizör yardımıyla parçalanarak mikro yapılara dönüşür. Yeni oluşan mikro yapılar genellikle kararsız olduklarından tekrar polimerleşerek yağimsı bileşikler oluştururlar (Açıkalın, 2010). Piroliz işleminde ise katalizör kullanma zorunluluğu olmamasının yanında oluşan mikro yapılar gaz fazındaki reaksiyonlar sayesinde yağimsı ürün oluştururlar. Fakat pirolizden ve sıvılaştırmadan elde edilen yağlar birbirlerinden farklılık gösterir. Sıvılaştırmada elde edilen yağ daha kıvamlı ve oksijen içeriği yönünden daha düşüktür (Demirbaş, 2010).

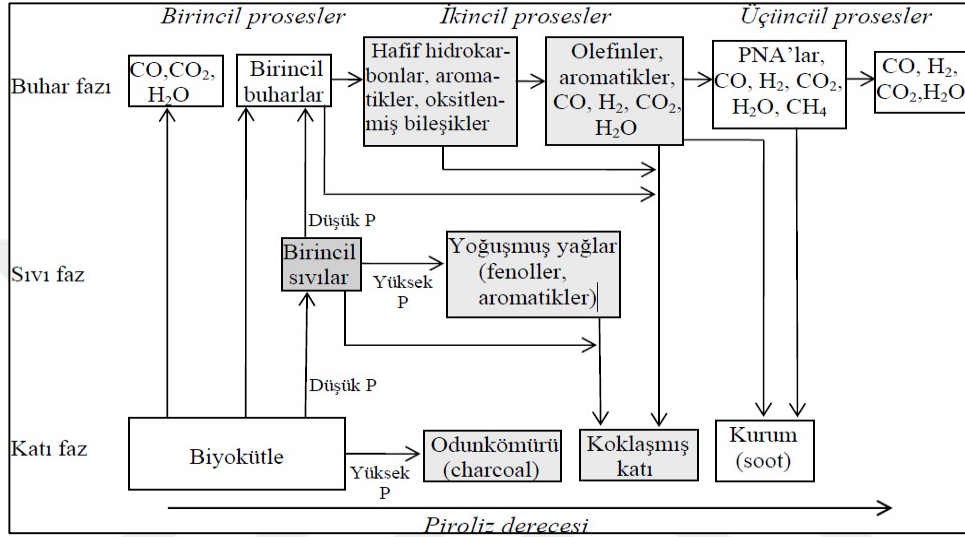
Hidrojen ortamında yapılan sıvılaştırma işleminde ise piroliz ortamında meydana gelen radikallerin tekrar polimerleşmesini sağlamak ya da hidrojen ortamı sağlayarak radikaller doyurulur ve sıvılaştırma sağlanır. Piroliz sıcaklığı arttıkça serbest radikal oluşumu artacaktır. Bu durumda serbest radikallerin tekrar polimerleşmemesi için daha fazla hidrojene ihtiyaç duyulur (El-Gayar ve ark., 1997).

3.1.4.4. Piroliz

Piroliz biyokütlenin termokimyasal dönüşümlerinden biri olup en yaygın olarak kullanılan prosestir. Pirolizde biyokütle inert atmosferde sıcaklığa tabi tutularak char diye adlandırılan katı, sıvı ve gaz oluşmaktadır (Özbay, 2006). Piroliz işlemi sonucunda oluşan katı karbonca zengin, elde edilen sıvı yağimsı yapıda ve elde edilen gaz ise hidrokarbonca zengindir (Demirbaş, 2009). Piroliz kelimesi geçmişte karbonizasyonla aynı anlamda kullanılırken günümüzde genellikle biyokütleden sıvı elde etmek amacıyla

kullanılmaktadır (Mohan ve ark., 2006).

Piroliz işleminde ulaşılan son sıcaklık, ısıtma hızı ve maksimum sıcaklıktaki bekleme süresi ürünün yapısını değiştirmektedir. Piroliz işleminde sıvı çıkışı yaklaşık 300°C’de çıkmaya başlarken gaz ürün çıkışı 900-1000°C’ye kadar sürmektedir (Bridgwater ve ark., 1991). Biyokütlenin piroliz prosesi şekil 3.4’te gösterilmiştir.



Şekil 3.4. Biyokütlenin Piroliz Prosesi.

Şekil 3.4. dikkate alındığında biyokütlenin piroliz işlemi sırasındaki değişimler sırasıyla aşağıdaki gibidir (Mohan ve ark., 2006).

- Sıcaklık yükseldikçe biyokütle ısınmaya başlar.
- Isınan biyoküttelede birincil proses reaksiyonları gerçekleşir. Bu reaksiyon sonucunda uçucu olan gazlar oluşur.
- Meydana gelen uçucular biyokütlenin soğuk bölgelerine temas ederek yoğunlaşır ve bu şekilde katran oluşur.
- Biyokütlenin bazı bölgelerinde birincil proses reaksiyonları devam ederken bazı bölgelerde ikincil proses reaksiyonları başlar ve bu reaksiyonlar yarış halinde devam eder.
- Sıcaklıkla yapı bozulmaya devam eder ve yapıda yeni oluşumlar başlar.

Pirolizde katı, sıvı ve gaz verimleri ve son ürünün özellikleri değişebilir. Son malzemedeki verimler ve özellikler piroliz sıcaklığına, ısıtma hızına, son sıcaklıkta kalma

süresine ve hammaddeye göre değişiklik gösterebilir (Değirmen, 2012). Piroliz yöntemleri ve özellikleri Çizelge 3.1’de verilmiştir.

Piroliz, biyokütlenin ısıtma hızı ve kalma süresine bağlı olarak genellikle 2 başlık altında toplanır. Bunlar hızlı piroliz ve yavaş pirolizdir. Bu terimler tamamen tanımlanmadığı için bu terimlerin parametreleri için net bir şey söylenemez. Yavaş ve hızlı pirolizin parametreleri maksimum alınarak bu değerler arasında yapılan birçok çalışma bulunmaktadır (Açıkalın, 2012).

Çizelge 3.1. Piroliz Yöntemleri ve Özellikleri

Piroliz Yöntemi	Kalma Süresi	Isıtma Hızı	Sıcaklık (°C)	Ürünler
Karbonizasyon	Günler	Çok düşük	400	Odun kömürü
Yavaş Piroliz	5-30 dakika	Düşük	600	Yağ. Gaz. katı
				Ürün
Hızlı piroliz	0.5-5 saniye	Çok yüksek	650	Biyoyağ
Flaş- sıvı	< 1 saniye	Yüksek	< 650	Biyoyağ
Flaş- gaz	< 1 saniye	Yüksek	< 650	Kimyasallar. gaz
Ultra piroliz	< 0.5 saniye	Çok yüksek	1000	Kimyasallar. gaz
Vakum piroliz	2-30 saniye	Orta	400	Biyoyağ
Hidropiroliz	< 10 saniye	Yüksek	< 500	Biyoyağ

Pirolizde önemli olan ve piroliz çeşidini belirleyen parametrelerden birisi ve en önemlisi ısıtma hızıdır. Yavaş pirolizde ısıtma hızı genellikle 5-7°C arasındadır (Goyal ve ark., 2008). Fakat hammaddenin proste kalma süresi 5-30 dk arasında değişiklik göstermektedir. Yavaş pirolizde hammaddenin yapısından çıkan uçucu maddeler hızlı pirolize göre daha yavaş bir şekilde ortamı terk eder. Bundan dolayı işlem sonucunda sıvı ve katı ürün oluşur. Hızlı pirolizde ise hammadde inert atmosferde yüksek sıcaklık ve ısıtma hızında olan prosese tabi tutulur. Bu işlem sonucunda gazı alınmış katı ürün oluşur. Bunun yanında koyu renkli kıvamlı bir sıvı üründe elde edilir. Hızlı pirolizde genellikle sıvı verimi yüksektir (Mohan ve ark., 2006). Flaş pirolizde ise yüksek ısıtma hızları kullanılır ve hammadde proste çok kısa bir süre kalır. Fakat bu işlem özel reaktör

gerektiren bir prosestir (Goyal ve ark., 2008). Ultra piroliz de ise hammadde yüksek sıcaklıkta ve çok yüksek ısıtma hızına tabi tutulur. Vakum pirolizinde sistem vakum altındadır. Bu şekilde yapıdan uzaklaşan makro ya da mikro moleküller ikincil bir reaksiyona girmeden yapıdan uzaklaştırılır. Bu işlem sonucunda sıvı ürün verimi yüksek olur (Murwanashyaka ve ark., 2001).

Pirolizde kullanılan hammaddeler proses esnasında sıcaklığa bağlı olarak ekzotermik ya da endotermik davranış sergileyebilirler. Sıcaklık genellikle 400-450°C'nin altında endotermik üstünde ise ekzotermiktir. Piroliz işlemlerinde genellikle elde edilen ürünlerde seçicilik oldukça düşüktür. Eğer seçiciliği arttırmak istiyorsak piroliz koşulları değiştirilir veya reaksiyon ortamına katalizör ilave edilir (Klass, 1998).

Pirolizde elde edilen ürün verimleri parametrelere bağlı olarak oldukça farklılık gösterebilir. Eğer katı verimin yüksek olması isteniyorsa ısıtma hızının düşük, hammaddenin yüksek sıcaklıkta kalma süresi yüksek olmalıdır. Sıvı ürün için maksimum sıcaklığın düşük ya da orta olması ısıtma hızının ise yüksek olması, gaz verimi için ise ısıtma hızının düşük olması ve maksimum sıcaklığın yüksek olması gerekmektedir (Demirbaş, 2007).

Piroliz sonucu oluşan katı, sıvı ve gaz ürünler hammadde ve piroliz parametrelerine göre değişiklik gösterse bile bu ürünleri genel olarak aşağıdaki gibi genelleştirmek mümkündür.

Katı ürün, kullanılan hammaddenin sıcaklık sonucunda bozunmasıyla karbonca zengin bir madde elde edilir. Bu madde içerisinde inorganik madde ve tamamen dönüşümünü tamamlamamış organik maddeler de yer alır. Katı ürün yakıt olarak kullanılabileceği gibi aktif karbon üretimi içinde kullanılabilir. İstenildiği takdirde gazlaştırma işlemine tabi tutularak hidrojen zengin gaz ürün elde edilir. Ayrıca bu ürün istenildiği takdirde karbon nanotüp üretiminde de kullanılabilmektedir (Goyal ve ark., 2008).

Sıvı ürün, genellikle biyo-yağ veya piroliz sıvısı olarak adlandırılır. Kullanımının kolay olmasından dolayı en çok tercih edilen ürünlerdendir. Sıvı ürünün içerisindeki maddeler genellikle biyokütle ile aynıdır. Sıvı ürünün içerisindeki organik gruplar genellikle; Asitler, Esterler, Alkoller, Ketonlar, Aldehitler, Fenoller, Alkenler, Aromatikler, Azot bileşikler, Furanlar, Gayakoller, Şiringoller, Şekerler ve çeşitli oksijenatlarıdır. Bu gruplar biyokütlenin sıcaklığa bağlı olarak yapısından uzaklaşan

birincil, ikincil piroliz reaksiyonuna uğrayan sıvılaşılabilen maddelerdir (Açıkalın, 2010).

Biyoyağın içeriği biyokütleyle oldukça benzer olmasının yanında petrol türevli yakıt ve kimyasal maddelerden oldukça farklıdır. Katranımsı faz lignin makromoleküllerinden oluşmasına rağmen, sulu faz ligninin bozunmasıyla oluşan küçük moleküllerden oluşur (Mohan ve ark., 2006). Biyoyağ içerisindeki maddelerin yüzdesi şu şekildedir. %25-30 suda çözünmeyen pirolitik lignin, %5-10 polar olmayan hidrokarbonlar, %20-25 su, %10-25 oksijenatlar ve %5-10 anhidroşekerler (Balat, 2009). Biyoyağ depolanması esnasında bazı fiziksel değişikliklere uğramasından dolayı dikkatli olunmalıdır. İçeriğinde bulunan ketonlar ve aldehitler, aldol reaksiyonuyla büyük moleküller oluşturabilir. Bu değişikliğin sebebi içerdiği oksijen olarak düşünülmektedir (Mohan ve ark., 2006). Biyoyağlar bu sebepten dolayı fosil yakıtlarına alternatif olamamaktadır. Fakat katalizör eşliğinde hidrodeoksijenasyon işlemiyle dizel yakıtlarla emülsiyon oluşturarak kullanılırlar (Balat, 2009). Biyoyağlar bu kullanımının dışında yapıştırıcı olarak, yanabilir atık maddeleri peletlemede, çeşitli kimyasalların üretiminde ve yakma yakıtı olarak kullanılabilir (Goyal ve ark., 2008).

Gaz ürün, yüksek oranda karbonmonoksit, karbondioksit, hidrojen ve metan gibi değerli gazlardan oluşur. Bunların yanında içeriğinde propan, propilen, bütan, büten ve etan gibi gazlarda mevcuttur. Bu gazlar genellikle farklı endüstrilerde yakıt amacıyla kullanılır (Budak, 2017).

3.2. Aktif Karbon

Aktif karbon yaygın olarak genellikle atık durumundaki karbon temelli malzemelerden hazırlanan yüksek yüzey alanı ve yüksek gözenekliliğe sahip amorf bir malzeme olarak tanımlanır (Bansal ve Goyal, 2005). Aktif karbon yapısını gösteren bir formül henüz bulunmamaktadır. Bu yapı yüksek yüzey alanı ve yüksek gözenekliliği sayesinde iyi bir absorban olarak kullanılabilir. Ayrıca aktif karbonların gözenek hacimlerinin 3 angstrom (0.3 nm) ile birkaç bin angstrom (birkaç yüz nanometre) arasında değişmesi sayesinde yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahiptirler. Genellikle organik bazlı aktif karbonlar %87 -97 oranında karbon içermekte olup geriye kalan kısım oksijen, kükürt, azot ve hidrojenden oluşmaktadır. Ayrıca bu oran aktif karbon sentezi yapılacak

malzemeye bağılı olarak değişiklik göstermektedir (Enver, 2004). Aktif karbon mevcut adsorbanlar arasında en eski olmasına rağmen endüstride hala en çok kullanılan malzemedir (Hassler, 1951). Bundan dolayı aktif karbonun en uygun yöntemle hazırlanması ve gözenek yapısının anlaşılabilmesi için çalışmalar hala devam etmektedir (Martinez, 2006).

Aktif karbonu diğer adsorbanlardan ayıran özellikler arasında;

- Ayırma ve saflaştırma gibi endüstriyel prosesler öncesinde nem giderme işlemine gereksinim duyulmaması.
- Geniş ve girilebilir iç yüzey alanı sayesinde polar olmayan veya çok az polar olan molekülleri adsorplama özelliğine sahip olması.
- Adsorpsiyon temelini Van Der Waals bağlarına dayanması ve bunun sonucu olarak da rejenerasyon için gerekli olan enerji ihtiyacının diğer adsorbentlere oranla düşük olması yer almaktadır (Yang, 2003).

Aktif karbon birçok endüstri dalında kullanılmaktadır. Bunların en önemlileri ise içme suyu saflaştırmada, bitkisel yağ ve organik çözücülerde koku ve tat gidermede, gaz maskelerinde, tıpta, solvent geri kazanım sistemlerinde, organik kompleksli fraksiyonlama gibi alanlarda da aktif karbon kullanılmaktadır (Alslaibi, 2013).

Bunların yanında aktif karbonun yüksek absorpsiyon özelliklerinden faydalanarak çözeltilerde ve doğada eser miktarda bulunan ağır metalleri çözeltilerden ve gıdalardan uzaklaştırmayı mümkün kılmıştır (Ghaedi, 2009).

3.2.1. Aktif karbon tarihçesi

Günümüzde kullanılan aktif karbonun kullanılmaya başlanmasının kısa bir geçmişı olmasına rağmen kayıtlara göre karbon kullanımı antik çağlara dayanmaktadır. Karbonun ilk bilinen formu olan odun kömürü (charcoal) milattan önce 3750 yılında Sümerliler ve mısırlılar tarafından kullanılmıştır (Poulopoulos ve ark., 2006). Bu zamanda odun kömürü (charcoal) bronz üretimindeki cevherleri uzaklaştırmada, yerel dumansız yakıtlarda ve tıbbi uygulamalarda kullanılmaktaydı (Diaz ve ark., 2006). Milattan önce 1550 yıllarında olduğu tahmin edilen mısır papirüslerinde odun kömürünün kokulu gazların adsorpsiyonunda ve yaraların üzerine konularak tıbbi amaçta kullanıldığı

görülmüştür. Bu dönemde Yunanlılarda ise gıda zehirlenmelerinde semptomları hafifletmek için kullanıldığına rastlanmaktadır. Hint kaynaklarında milattan önce 450 yılında odun kömürünün içme sularını saflaştırmakta kullanıldığı görülmüştür. Son yıllarda keşfedilen Fenikelilere ait olduğu anlaşılan bir batık gemide ise odun kömürünün depolanan suyu taze tutmak amaçlı kullanıldığına rastlanmıştır (Çeçen, 1992). Ayrıca milattan önce 460 – 370 yıllarında tıbbın babası olarak bilinen Hipokrat tarafından ve milattan önce 79 – 23 yıllarında filozof Gaius Plinius Secundus odun kömürünü tıbbi amaçlar için kullanmışlardır (Bandosz ve Ania, 2006). Yine milattan önce 157 yıllarında hayvan ve sebze temelli karbonlar birçok hastalığın tedavisi için kullanıldı (Pouloupoulos, 2006). Sanskrit dilinde bulunan belgelerde 200 yılında bakır kaplarda saklanan içme suların filtrasyonunda kullanıldığına rastlanmıştır (Çeçen ve Aktaş, 2011).

15. yüzyılda denizciler odun kömürü kullanarak içme sularının daha fazla süre taze kaldığını gördüler. Daha sonra insanlar bu olayı araştırmaya başladılar ve 18. yüzyılda bu olayın nasıl gerçekleştiği çözüldü.

18. yüzyılda karbon, sıvıları saflaştırmak amacıyla odun, hayvan atıklarından elde ediliyordu. Özellikle odun kömürünün spesifik adsorpsiyon özelliği keşfedilmiş ve ilk defa İsveç asıllı Alman bir kimyager olan Carl Wilhelm Scheele tarafından 1773 yılında ayrıntılı bir şekilde gözlenmiş ve ilk gaz adsorpsiyonu gerçekleştirilmiştir. Daha sonra 1786 yılında Johann Tobias Lowitz çözeltilerdeki rengi gidermiştir. Bu sayede odun kömürünün sistematik olarak adsorpsiyon gücünü sıvı fazda kanıtlamıştır (Sontheimer ve ark., 1988). Bu yıllarda şeker endüstrisi renk giderici bir absorbana ihtiyaç duyuyordu. Sentezlenen odun kömürleri (charcoals) düşük gözenekliliğinden dolayı kullanılamıyordu (Çeçen ve Aktaş, 2011). 1805 yılında odun kömürü Fransa’da ve Avrupa’nın birçok yerinde şeker endüstrisinde kullanılıyordu. Fakat 1794’te bir İngiliz şeker fabrikasında odun kömürü ile renk giderimi başarıldı. Bu uygulama İngiltere’de 1812 yılına kadar gizli tutuldu. İlk patent bu yılda İngiltere’de alındı (Pouloupoulos, 2006). 1811 yılında hayvan kemikleri ile yapılan kemik kömürünün önceden elde edilen odun kömüründen daha yüksek gözenekliliğe sahip olduğu anlaşıldı. Akabinde odun kömürünün yerini hayvan kemiklerinden elde edilen kemik kömürü aldı. 1817 yılında Joseph de Cavaillon kemik kömüründen rejenerasyon metoduyla ilk patenti aldı. Fakat bu metot tamamen başarılı olmadı. 1822 yılında karbon kaynaklı malzemelerden termal prosesler kullanılarak ilk aktif karbon üretildi. 19. yüzyılda Alman bilim adamı Schatten

tarafından kemik kömürü üzerine ilk sistematik çalışmalar yapıldı. Ayrıca Stenhouse isimli bilim adamı tarafından Londra'da odun kömürü ile hava filtresi üzerine çalışmalar yapıldı. 1862 yılında Lipscombe karbon materyallerinden suların saflaştırması üzerine çalışmıştır. Bu çalışma sayesinde su saflaştırmada aktif karbon ticari olarak kullanılmaya başlandı. 1865 yılında Hunter isimli bilim adamı Hindistan cevizinden elde ettiği aktif karbonun mükemmel bir gaz adsorplayıcı olduğunu buldu. 1881 yılında Kayser tarafından ilk defa adsorpsiyon kelimesini tanımladı (Çeçen ve Aktaş, 2011).

Aktif karbon ilk defa 20. yüzyılda Avrupa'da büyük ölçekte üretilmeye başlandı. Fakat 20. yüzyılın başlarında sadece aktif karbonu bir türü olan PAC (Powder activated carbon) üretiliyordu. İsviçreli kimyacı olan Von Ostreijko 1900 ve 1901 yıllarında kimyasal aktivasyon ve fiziksel aktivasyon üzerine iki adet patent aldı (Sontheimer ve ark., 1988). 1909 yılında ilk defa biyokütleler kullanılarak ticari boyutta PAC'lar üretildi (Dabrowski ve Curie, 1999). 1911 yılında Hollanda'da üretim yapan Norits ve Purits firmaları şeker endüstrisinde kullanılmak üzere diğer tür aktif karbonları sentezledi. Endüstriyel aşamada ilk defa kimyasal aktivasyon çinko klorür ile 1914 yılında Avustralya'da gerçekleştirildi. Bu çalışma aynı zamanda 1915 yılında Bayer firması tarafından gerçekleştirildi (Dabrowski, 2001). Avrupa'daki bu gelişmelere paralel olarak, ABD'de ilk aktif karbon ham sodalardan ve soda atıklarından elde edildi. Daha sonra bir kaza sonucu bu malzemenin sıvılarda renk giderici olarak kullanılabileceği keşfedildi (Çeçen ve Aktaş, 2011). ABD'de ilk ticari aktif karbon 1913 yılında yapıldı (Hendricks, 2006). Aktif karbonun bir türü olan PAC ilk defa 1928 yılında Chicago'da bir et firmasında paketlerde tat ve koku için kullanıldı (Hunget, 2005).

1. Dünya Savaşında zehirli gazların kullanılması sonucu gaz maskeleri üretilmiş ve bu maskeler için iyi bir adsorplayıcı bulunmaya çalışılmıştır. Bu çalışmalar sonucu Granüler Aktif Karbon (GAC) keşfedilmiş ve büyük miktarlarda üretilmiştir. Daha sonra aktif karbonun bu formu suların saflaştırılmasında, çözücü geri kazanımında ve hava temizlemesinde kullanılmıştır. 1. Dünya Savaşı sonrasında Avrupa'da önemli gelişmeler olmuştur. Aktif karbon yeni karbon içeren malzemelerden sentezlenmeye çalışılmıştır. Bu malzemelerin başında badem kabuğu ve Hindistan cevizi gelmiştir. Bu çalışmalarda kimyasal aktivasyon uygulanmış ve kimyasal olarak çinko klorür kullanılmıştır. Aktivasyon sonrası aktif karbondaki yüksek mekanik dayanım ve yüksek adsorplama kapasitesi gözlenmiştir.

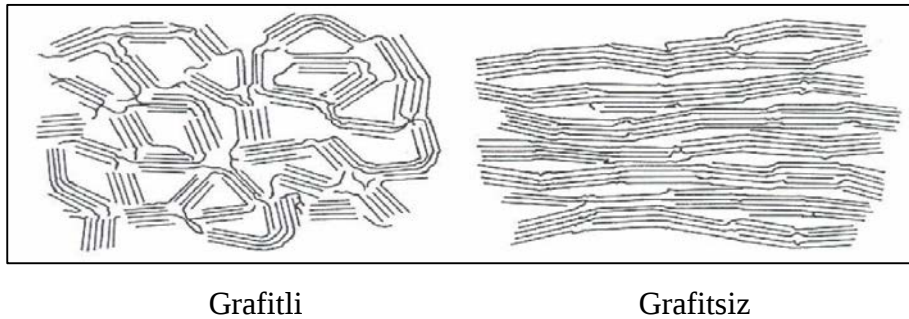
1935 – 1940 yıllarında çinko klorür ile pellet aktif karbonlar üretilmiş ve bunlar uçucu çözücü kazanımlarında ve şehir merkezlerindeki benzen tutumunda kullanılmıştır. Günümüzde ise kimyasal aktivasyonda genellikle çinko klorürün yerini fosforik asit almıştır (Çeçen ve Aktaş, 2011).

3.2.2. Aktif karbonun özellikleri

Farklı hammaddelerden sentezlenen aktif karbonlar, sentezlendiği hammaddeye göre farklı gözenek boyutları ve farklı özellikler gösterebilirler. Genel olarak aktif karbonun özellikleri; aktif karbon sentezi sırasında uygulanan gaz akış hızı, hammaddeyi ısıtma hızı, maksimum sıcaklık ve bu sıcaklıkta bekleme süresi, aktif karbonun özelliklerinin değişmektedir. Bunun yanında aktif karbon sentezi için kullanılan yöntemde (fiziksel ya da kimyasal aktivasyon) sentezlenen aktif karbonun yüzey alanı, gözenek boyutu gibi özelliklerinin değişmesine neden olur (Sayın ve ark., 2016).

3.2.2.1. Fiziksel özellikler

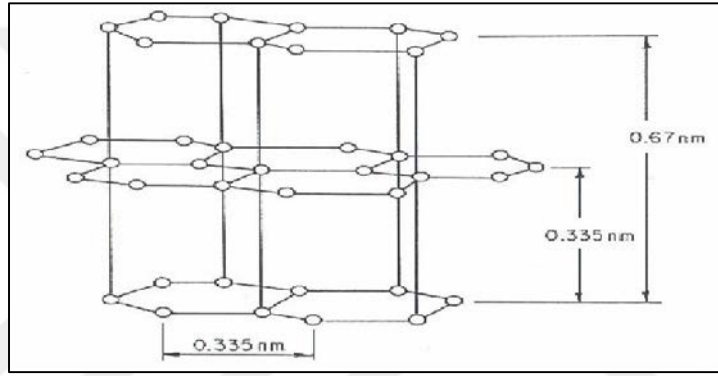
Franklin yapmış olduğu çalışmalarla aktif karbonları grafitli ve grafitsiz olmak üzere iki kategoriye ayırmıştır. Grafitli ve grafitsiz aktif karbonlar şekil 3.5'te gösterilmiştir.



Şekil 3.5. Grafitli ve Grafitsiz Aktif Karbon.

Genellikle grafit yapısı göstermeyen aktif karbonlar, kullanılan hammaddeye göre ve sentez sonrası çok az hidrojen içerirler. Fakat bu yapılar genellikle çok fazla oksijen içeren yapılardır. Grafit kaplı aktif karbonlar ise daha az oksijen daha fazla hidrojen içerirler. Bu yapılar grafitsiz aktif karbonlara göre daha az gözenekli ve daha yumuşak olurlar (Çuhadar, 2005).

Aktif karbonun yapısı grafitte benzerlik göstermektedir. Grafitte karbon atomları altıgen bir yapı oluştururlar ve bu yapılar yan yana gelerek tabakaları oluştururlar. Bir tabaka düzlemindeki karbon atomları arasındaki mesafe 0.142 nm'dir. Grafitin yapısı ve tabakalar arası mesafeler ise şekil 3.6'da gösterilmektedir.



Şekil 3.6. Grafitin yapısı ve tabakalar arası mesafeler.

Grafitlerde aynı düzlemdeki karbonların ayrılma uzaklığı 0.335 nm'dir. Grafitlerde oluşan mikrokristal düzlemler fonksiyonel grupların etkileşmesi sonucu birbirlerine bağlanırlar. Bu mikro kristallerin yaklaşık 5-15 tabakadan oluştuğu dikkate alınırsa çapları yaklaşık 2-5 nm olarak düşünülebilir (Köse, 2010).

X ışınları analizine göre, aktif karbonun temel yapısı hakkında iki görüş vardır. Bu görüşlerden ilkinde göre, yapı kristaller şeklinde kabul edilir. Grafitte paralel tabakalar mükemmel şekilde bir ekseninde dizilmiş olmasına rağmen aktif karbondaki bu mükemmel dizilim gözlenmez. Aktif karbondaki bu yapı tamamen gelişigüzel ve düzensizdir. Aktif karbon yapısı ile ilgili diğer görüşe göre, yapı, karbon altıgenlerinin çapraz bağlı uzay kafesi (cross-linked space lattice) şeklindedir. Bu yapı hetero atomlarla kararlı hale getirilir (Gürten, 2008).

3.2.2.1.1. Yüzey alanı

Aktif karbonların en önemli özelliklerinden biri olan yüzey alanı kullanılan hammaddenin cinsine, karbonizasyon sıcaklığına, ısıtma hızına ve bunların yanında aktif karbon üretiminde kullanılan fiziksel ve kimyasal aktivasyon yöntemlerine bağlıdır. Bu üretim yöntemleri sonucunda aktif karbonların yüzey alanları farklılık göstermektedir. Aktif karbonlarda yüzey alanı Branauer-Emmet-Teller (BET) yöntemi ile belirlenir. Bu yöntem bir katı malzeme üzerine gazların fiziksel çok tabakalı adsorpsiyonuna dayanır. BET yöntemi yüzey alanı yanında gözenek hacmi, gözenek boyutu ve gözenek çapları hakkında bilgi verir (Sayın ve ark.. 2016). Aşağıdaki denklem 3.2 ile adsorbanların yüzey alanı hesaplanır.

$$A = n_m \cdot L \cdot a_m \quad (3.2)$$

A = Toplam Yüzey Alanı

n_m = Tek tabaka kapasitesi (mg/g)

L = Avagadro sayısı

a_m = Adsorplanan bir molekülün kapladığı alan (m^2)

3.2.2.1.2. Gözeneklilik (Porozite)

Aktif karbonun bir diğer özelliği ise gözenekli yapıya sahip olmasıdır. Sadece gözenekli yapısından çok gözenegin hacmi ve çapı önemlidir. Aktif karbonda gözenekler karbonizasyon aşamasında gerçekleşir. Fiziksel ve kimyasal aktivasyonla bu gözenekler hacim kazanır ve kapalı gözenekler var ise bunlar açılmaktadır.

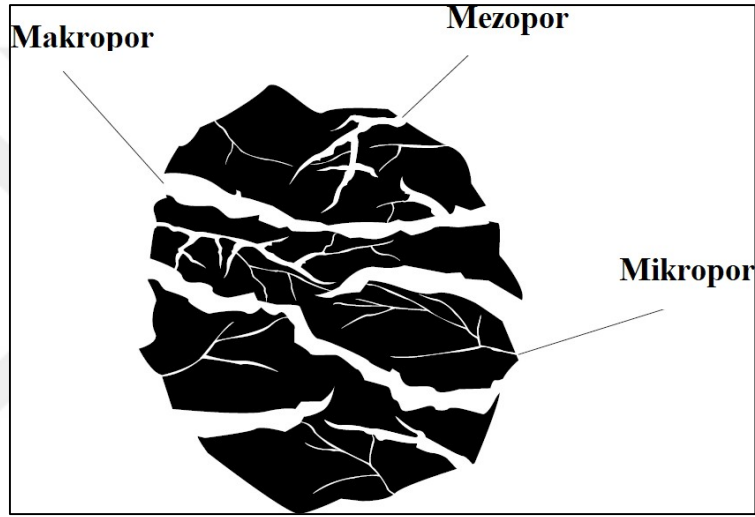
Gözeneklerin ise oluşma şekli şu şekildedir (Abdullah, 2011).

- Hammaddenin inert ortamda ısıtılması ile hammadde içerisinde bulunan uçucu bileşenler ve/veya küçük moleküller yapıyı terk ederler.
- Hammaddeden uzaklaşan bu bileşenler hammadde üzerinde uzaklaşan yapının boyutuna göre gözenek açarlar.
- Uzaklaşan yapı katının orta kısmındaysa katıda iç basınç artacak ve bu yapı uzaklaşırken mikro kanallar açacaktır.

Bir aktif karbonda gözenek dağılımı ve gözenek çapı kullanılan hammaddenin cinsine, karbonizasyon sıcaklığına ve ısıtma hızına bağlı olarak değişmektedir.

Aktif karbonda gözenek dağılımı farklı şekil ve türlerden oluşur. Aktif karbon gözenek boyutları şekil 3.7’de verilmiştir. Buna göre gözenekler genelde 3 kategoriye ayrılırlar;

1. Makro gözenekler: 50 nm ve üstü
2. Mezo gözenekler: 2-50 nm arasındaki
3. Mikro gözenekler: 0-2 nm arasındaki



Şekil 3.7. Şematik olarak Aktif Karbon Modeli.

Mikro gözenekler ise süper ve ultra mikro gözenekler olarak ikiye ayrılırlar. Süper mikro gözenekler por boyutları 0.7- 2 nm arasında olan gözeneklerdir.

Ultra mikro gözenekler por boyutları 0.7 nm ve altında olan mikro gözeneklerdir (Manocha, 2003).

Aktif karbonlarda yapının gözenekliliğini tespit etmek amacıyla üç farklı teknik kullanılabilir. Bunlar civa porozimetresi, gaz adsorpsiyon izotermi ve son zamanlarda ortaya çıkan STM (scanning tunnel microscopy)’dir (Inagaki, 2000).

3.2.2.2. Kimyasal özellikler

Aktif karbon sentezi sırasında kullanılan başlangıç maddesinin özellikleri doğrultusunda aktif karbon bazı mineraller içerebilir. Bu maddeler genellikle alüminatlar. Silikatlar, eser miktarda kalsiyum, magnezyum, demir, çinko, bakır, kurşun gibi anorganik maddelerden oluşmaktadır. Bu maddeler genellikle adsorpsiyonda büyük rol oynamaktadır. Örnek olarak yapıda bulunan kalsiyum ve demir gibi maddeler özellikle fiziksel aktivasyonda su buharı kullanıldığı zaman katalizör görevi görmektedir. Potasyum ve sodyum elementlerinin hidroksitlerinin mikro gözenek oluşumunu arttırdıkları gözlenmiştir. Bunun yanında toprak alkali maddelerin mezo gözenek oluşumunu arttırdığı görülmüştür.

Aktif karbonların en önemli özelliklerinden biri olan adsorpsiyon kapasitesi sadece gözenek hacmine ve gözenek yapısına bağlı değildir. Aktif karbonun yüzeyinde bulunan elementler aktif karbonun adsorpsiyon kapasitesini düşürebilir (Güngör, 2013).

Aktif karbonun kimyasal yapısı X-ışını analizleri tarafından yapıldığında genellikle grafitte benzer küçük kristaller gözlenmiştir. Fakat bu kristaller grafitte bulunduğu gibi üst üste tabakalar şeklinde bulunmaz. Bu kristaller genellikle 0.7-1.1 nm kalınlığına ve 2-2.25 nm genişliğine sahip olarak gözlenmiştir. Bu sonuçlara göre bu yapı grafit yapısından daha küçüktür. Bu kristaller arasındaki boşluklara amorf yapıdaki karbonlar girerek bu boşlukların dolmasına sebep olmuşlardır. Bu amorf yapıdaki karbonlar genellikle yapıda bulunan oksijen atomları ile bağ yaparak 3 boyutlu bir yapı oluşturmuştur. Yapıda bulunan karbonların düzensiz şekilde durmalarından dolayı yapıda yarık ve çatlaklar oluştuğu gözlenmiştir. Bu yarıklar genellikle silindirik şekilli gözenekler oluşmasını sağlar. Bu yarık ve çatlaklar aktif karbonun adsorpsiyon hacmini artırır ki buda aktif karbonun kalitesinin artmasına sebep olur (Sayın ve ark., 2016).

Bir organik yapıda karbon ve hidrojen dışında bulunan atomlara hetero atom denir ve aktif karbon sentezi sırasında yapıda birçok hetero atom bulunur. Aktif karbonun sentezi sırasında yapıda bulunan bu hetero atomlar yapı içerisinde kargaşaya sebebiyet verecektir. Bu atomlar karbonlarla bağlar oluşturur. Fakat karbon atomlarının valanslarını dolduramayacağı için yapıda bulunan kristallerin köşe ve uçlarına bağlanırlar. Bu kristallerin içerisindeki karbon atomları hatalı bir şekilde yerleşmiş ise fazla olan enerjisini azaltmak için aktif karbon içerisinde bulunan hidrojen, oksijen ve diğer

atomlarla tepkimeye girerek fazla olan enerjisini düşürür. Ayrıca bu karbon atomları en yakınında bulunan kristale bağlanabilir ya da karbonizasyonda meydana gelen sıvıya bağlanarak enerjisini azaltabilir. Sonuçta meydana gelen bileşikler genelde aktif karbonun yüzey oksitleri formundadır ve bunlar genelde dört çeşittir. Zayıf karboksilik gruplar, fenol gruplar, güçlü karboksilik gruplar, karbonil gruplar (Pradhan, 1999).

3.2.2.2.1. Yüzey kimyası

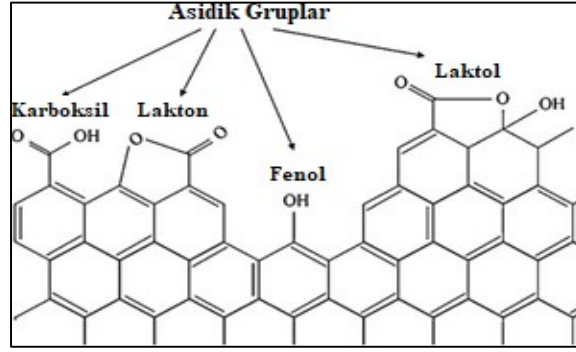
Aktif karbonların kimyasal özelliklerini aktif karbonun yüzeyinde bulunan gruplar belirler. Bu uç gruplar genellikle oksijen, hidrojen, azot, sülfür ve fosfattır. Bu türler ya aktif karbon sentezi yapılan hammaddeden ya da aktivasyon süreçlerinde oluşmaktadır (El-Sayed ve Bandosz, 2004).

Aktif karbondaki bulunan uç gruplar ya da bu bölgede bulunan elektronların hareketleri aktif karbonların yüzeyinin asidik ya da bazik olduklarını gösterir (Laszlo ve Szűcs, 2001). Bu yüzeylerde bulunan gruplar aktif karbonun adsorpsiyon kapasitesini etkilemektedir. Bu yüzeydeki gruplara bağlı olarak aktif karbonların katyon ve anyon değiştirme kapasiteleri belirlenebilir (Sayın ve ark., 2016).

3.2.2.2.2. Asidik fonksiyonel gruplar

Aktif karbonların yüzeyindeki asidik karakterler genellikle yüzeyde oksijen içermeleriyle yakından ilişkilidir (Ania ve ark., 2004). Temel düzlemin kıyısında ya da tam dış bölgesinde bulunan bu gruplar aktif karbonun kimyasal özelliklerini yansıtır. Bu yüzeyde bulunan gruplar aktif karbonun adsorpsiyon kapasitesini etkileyeceğinden yüzeyde bulunan oksijen aktif karbonlarda adsorpsiyon kapasitesini önemli derecede etkiler (Szymanski, 2002). Bazı örneklerde görüldüğü gibi aktif karbonun yüzeyinde bulunan oksijen barındıran asidik gruplar vardır. Bunlar karboksil, lakton, fenol, karbonil, piron, kinon ve benzeri gruplardır.

Aktif karbondaki asidik uç gruplar şekil 3.8’de gösterilmiştir.



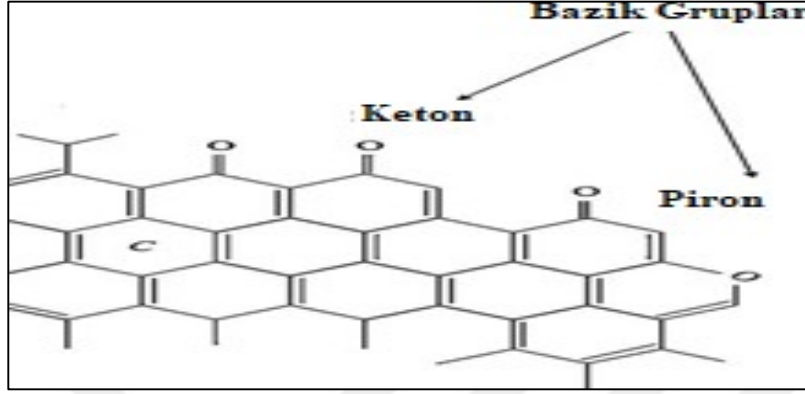
Şekil 3.8. Aktif Karbona Asidik Uç Gruplar.

Karboksilik gruplar karboksilik anhidritin bir formu olarak bulunabilirler (Boehm, 1994). Aktif karbonlarda oksijen içeren yüzey grupları aktif karbona 3 ayrı özellik kazandırır. Bu özellikler sonucu aktif karbon asidik, bazik ya da nötr olabilirler. Karboksilik asit, karboksilik anhidrit lakton ve fenolik hidroksil gibi yüzey grupları aktif karbona asidik özellik kazandırır. Oksijen içeren yüzey grupları aktif karbon yüzeyinin oksitlenmesiyle oluşturulur. Oksijen içeren asidik bir yüzey için kullanılan en yaygın oksitleme yöntemi gaz kullanılarak oksitlemedir (Shafeeyan, 2010). Oksijen, hava, karbondioksit ve su buharı en çok kullanılan gazlardır. Bu işlemlerde düşük sıcaklık kullanımı karboksilli gibi güçlü asidik gruplar oluştururken, yüksek sıcaklıklar fenol gibi zayıf asidik gruplar oluştururlar (Mangun, 1999). Bunun yanında sıvı faz oksidasyonu da kullanılır. Bu süreçte numune nitrik ve sülfürik asit karışımı ile muamele edilir ve yüzeyde zayıf asit uç grupları oluşur. Genellikle bu oluşan gruplar lakton, fenolik hidroksil ve karboksildir (Miyazaki, 2004). Sonuç olarak aktif karbonlar aktivasyon sırasında verilen gazlar aktif karbonun yüzeyindeki asidik grupları artıracaktır. Bu gruplar genellikle hidroksil ve karbonil uç gruplar olarak aktif karbona asidik özellik katacaklardır (Shafeeyan, 2010).

3.2.2.2.3. Bazik fonksiyonel Gruplar

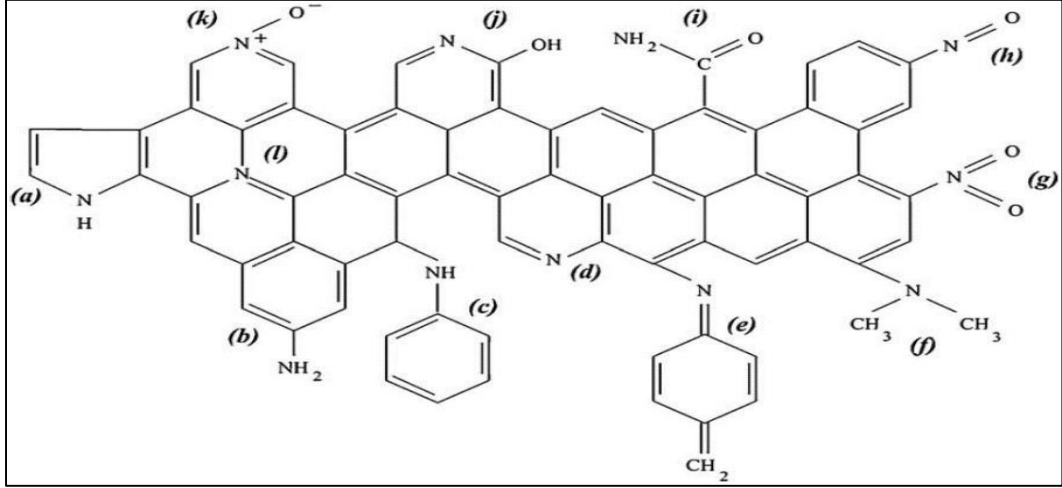
Aktif karbon yüzeyinde bazik gruplar iki şekilde meydana gelir. Bunlar karbon aromatik halkasında protonların çekilmesiyle elektronların rezonansı ve azot gibi grupların protonlar ile bağ yaparak temel yüzey uç gruplar oluşturmalarıdır (Montes-

Morán, 2004). Bunların yanında oksijen içeren keton, piron gibi gruplarda aktif karbona bazik özellik katarlar. Aktif karbondaki bazik gruplar şekil 3.9’da gösterilmiştir.



Şekil 3.9. Aktif Karbonda Bazik Gruplar.

Fakat bazik karakterli aktif karbonlarda grafen tabakalardaki elektron hareketi temel olarak artar (Shafeeyan, 2010). Bu yüzeydeki elektronlar lewis bazı gibi hareket ederler (Pérez-Cadenas ve ark., 2003). Bazik aktif karbonlarda temel düzeydeki uç gruplarla ilgili bazı çalışmalar yapılmıştır (Darmstadt ve Roy, 2003). Leon ve arkadaşları tarafından iki farklı çalışma yapılmış ve çalışma sonucunda bazik aktif karbon yüzeyindeki serbest oksijenin çözeltideki protonu adsorbe ettiğini ve adsorbe edilen yerin elektronca zengin bölge olduğu gördüler. Bu yüzden aktif karbon üzerindeki bazik yüzey lewis bazıyla ilişkilendirilir (Leon ve ark., 1992). Bazik aktif karbonların yüzeyinde bulunan azot bağlı uç grupların aktif karbonun CO₂ adsorpsiyon kapasitesini arttırdığı görülmüştür. Azot bağlı bu gruplar iki şekilde oluşabilir. Azot içeren ajanlarla tepkimeye girerek ya da daha önceden yapıda bulunan azot ile bağlanarak oluşabilir. Azot bağlı bu gruplar genellikle şu grupları içerebilir. Amid gruplar. imid gruplar. piridin gruplar ve pirolük gruplar ve vb. (Abe ve ark., 2000). Azot içeren gruplar şekil 3.10’da gösterilmiştir.



Şekil 3.10. Azot içeren yüzey gruplar: (a) Piyrol. (b) Primer Amin (c) Sekonder Amin. (d) Piridin. (e) İmin (f) Tertiary Amin. (g) Nitro. (h) Nitroso. (i) Amit. (j) Piridon. (k) Pyridine-N-oxide. (l) Quaternary azot.

Azot içeren gruplar genellikle yapıya bazik özellik katarlar ve aktif karbonun yüzeyi ile asit moleküllerinin etkileşimlerini arttırmırlar (Shen ve ark., 2008).

3.2.2.3. Aktif karbonun sınıflandırılması

Aktif karbonları, davranışları ve yüzey karakteristikleri açısından sınıflandırma yapmak gayet zor bir işlemdir. Bunun yanında yüzey alanı ile bir sınıflandırma yapmak ise yanlış olacaktır. Yüzey alanı adsorpsiyon için önemli bir parametre olsa da adsorplanacak molekülün büyüklüğü aktif karbonun gözenekleri içerisine girmesi gerekir. Aksi halde gözeneklere giremeyen malzeme adsorplanmamış sayılacak ve var olan yüzey alanının görülmemesine sebep olacaktır. Buna rağmen gözenek yapısı ve yüzey alanı aktif karbonları karşılaştırmak için kullanılan parametrelerdir. Bunların yanında ise adsorpsiyon kapasitesi de bu parametrelere dahil edilebilir (Akyıldız, 2007).

3.2.2.3.1. Toz aktif karbon (PAC)

Tanecik boyutları 0.18 mm'den küçük olan öğütülmüş aktif karbonlardır. Genellikle yüzey alanları geniş olduğundan dolayı sıvı faz uygulamaları ve gaz adsorpsiyonu için kullanılır. En önemli kullanım alanı atık sularda renk, koku ve tat giderimidir. Kullanımının pratikliği sebebiyle en çok tüketilen aktif karbondur. Kullanımı oldukça pratiktir. Atık su içerisine bırakılır ve mekanik bir karıştırıcıyla karıştırılarak çözeltinin homojenliği sağlanır ve filtrasyon yöntemiyle çözülden ayrılır. Bu aktif karbonlar ayrıca tıbbi amaçla da kullanılır (Akyıldız, 2007).



Şekil 3.11. Toz aktif karbon.

3.2.2.3.2. Granüler aktif karbon (GAC)

Toz aktif karbonlara daha büyük tanecik boyutlu ve daha küçük yüzey alanına sahip olan aktif karbonlardır. Tanecik boyutları genel olarak 2.5-5.0 mm arasında olan düzensiz şekilli olan aktif karbonlardır. Gaz ve sıvı adsorpsiyonunda kullanılır. Difüzyon hızı yüksektir. Genellikle akış sistemlerinde, suların saflaştırılmasında ve renk giderimi için kullanılır (Türkyılmaz, 2011).



Şekil 3.12. Granüler aktif karbon.

3.2.2.3.3. Pellet aktif karbon (Pellet AC)

0.8-5 mm arasında tanecik boyutuna sahip olan, basınç uygulayarak pellet şekline getirilen silindir şeklinde olan aktif karbonlardır. Genellikle gaz fazı uygulamalarında kullanılır (Türkyılmaz, 2011).



Şekil 3.13. Pellet aktif karbon.

3.2.2.3.4. Küresel aktif karbon

Tetralin ve naftalin karışımı içerisinde bırakılan katran eriyerek küresel aktif karbon oluşturur. Daha sonra oluşan bileşik naftalin çözeltisi ile muamele edilerek hem naftalin ekstrakte edilir hem de yapıda gözeneklerin oluşmasına sebep olur. Oluşan aktif karbonun genellikle 373-673 K sıcaklığa ısıtılırken içerisinde ağırlıkça %30 oksijen içeren oksidasyon gazlarına maruz bırakılır. Oluşan ürün yaklaşık oksijenin %10'unu adsorplar. Daha sonra amonyak ile 423-973 K ısıtılarak karbondioksit veya su buharıyla aktive edilir. Oluşan aktif karbonların SO_2 ve NO_2 adsorpsiyon kapasiteleri oldukça iyidir. Ayrıca mekanik dayanıklılığı da oldukça yüksektir (Oğuz, 2013).

3.2.2.3.5. Emprenye karbonlar

Alüminyum, gümüş, demir, magnezyum, çinko, lityum, ketonlar, kalsiyum, tersiyer aminler, iyot içeren karbonlar kullanılarak hazırlanan aktif karbonlardır. Örneğin; iyotla emprenye edilmiş aktif karbonlar, gazlardan SO_2 ve H_2S 'in uzaklaştırılmasında katalizör olarak kullanılmaktadır (Kumaş, 2015).

3.2.2.3.6. Polimer kaplanmış aktif karbon

Fennimore ve arkadaşlarının, geçirgen bir “biocompatible” polimeri, önceden sentezlenen aktif karbonların üzerine kaplayarak oluşturdukları bir aktif karbon türüdür (Kumaş, 2015).

3.2.2.3.7. Karbon moleküler elek

Karbon moleküler elek homojen gözenek dağılımına ve birkaç angströmlük gözenek çapına sahip olan bir aktif karbon türüdür (Daud ve ark., 2007). Karbon moleküler elekte gözenek çapı çok küçük ve aktif karbonlara kıyasla gözenek dağılımı daha dardır. Adsorbe edilecek moleküller için çok iyi bir seçiciliğe sahiptirler (Mohamed

ve ark., 2010). Bu moleküllerin gözenekleri su geçirmez bir yapıya sahip olabilirler. Bu yüzden karbon moleküler elek polar moleküller ayrımı için iyi bir seçicidir (Horikawa ve ark., 2002).

Karbon moleküler elekler genellikle seçiciliği ve adsorpsiyon kapasiteleriyle tanımlanırlar. Özellikle gaz karışımları için kullanılan karbon moleküler elek yüksek seçiciliğe sahiptir ve bu gözenek çapı dağılımı sayesinde sağlanır. Bu tür aktif karbonlarda adsorpsiyon kapasitesi mikro gözeneklere bağlıdır (Villar-Rodil, 2005). Eğer bu tür aktif karbonlar sentez esnasında gözenek çapları ve dağılımları ayarlanırsa adsorpsiyon kapasitesi artırılabilir (Adinata ve ark., 2007). Bu tür aktif karbonların adsorpsiyon kapasiteleri adsorplanacak molekülün şekline ve büyüklüğüne bağlı olarak değişmektedir. Bazı araştırmalar göstermiştir ki farklı süreçlerde sentezlendikleri hammaddeye bağlı olarak difüzyon hızları farklılaşmıştır (Lozano-Castello ve ark., 2005).

Karbon moleküler elek özelliğine sahip aktif karbonların gözenek boyutları oldukça küçük ve dar dağılım göstermektedir. Adsorpsiyon işlemi sırasında adsorplanacak maddenin molekül boyutunun gözenek boyutu ile benzer boyutta olup olmadığı bilinmelidir. Burada moleküler eleğin çapının altında moleküler çapa sahip maddeler adsorplanabilecektir. (Nguyen ve Do, 1995). Bu prosesin kinetiği ya adsorpsiyon eşitliği ile ya da difüzyon ile kontrol edilir (Guha ve Roy, 1995).

Karbon moleküler elekler genel olarak hidrojen depolamada, havanın saflaştırılmasında, spesifik bileşenlerin ayrıştırılmasında yaygın olarak kullanılmaktadır. Katalitik özellikleri üzerine de çalışmalar mevcuttur.

Karbon moleküler elek genellikle iki şekilde sentezlenir. Bunlarda ilki hammaddenin kontrollü pirolizi sayesinde gerçekleşir. İkincisi ise önceden sentezlenmiş olan aktif karbonun gözeneklerini modifiye etmektir. Bu işlem genellikle kimyasal buhar biriktirme yöntemi ile gerçekleştirilir (Ahmad ve ark., 2008). Bunların yanında bu tür malzemeler plazma ve mikrodalga yöntemiyle sentezlenebilir (Orfanoudaki ve ark., 2003).

3.2.2.3.8. Aktif karbon fiber

Bu yapılar genellikle viskon (kayın ağacından üretilir ve bir tekstil hammaddesidir. Aynı pamuk gibi selülozdan meydana gelir. Poliakrilik, fenolik reçine ve

rayon (yeniden kazanılmış selüloz)dan imal edilir. Yumuşaklık, yüksek nem tutma ve şekil muhafaza etme gibi özellikleri vardır. Sentetik yapıların yüksek sıcaklıklarda piroliz ve aktivasyonla sentezlenir. Sentezlenen bu yapı diğer aktif karbonlara göre daha düzgün gözenek boyutuna ve daha dar gözeneklere sahiptir. Bunların yanında lif çapları sayesinde daha hızlı adsorpsiyon gerçekleştirebilir. Yapısı daha fazla grafit benzerlik gösterdiğinden dolayı daha yüksek elektrik iletkenliğine sahiptir ve yüksek sıcaklıklara dayanımı yüksektir. Yapı liflerden dolayı daha esnek ve daha kuvvetli olduğundan dolayı kâğıt ve giysi gibi farklı uygulama alanlarına da sahiptir (Kumaş, 2015).

3.2.2.4. Aktif karbon sentezinde kullanılabilen hammaddeler

Aktif karbon içerisinde karbon bulunan bütün maddelerden sentezlenebilir. Fakat bu sentezler sonucunda meydana gelen aktif karbonun kalitesi önemli olduğu için aktif karbon sentezi için malzeme seçimi dikkatli yapılmaktadır. Bunun yanında aktif karbonun sentezi için kullanılacak hammaddede bazı özellikler aranmaktadır.

Bunlar;

- Yüksek karbon içeriği
- Yüksek üretim verimi
- Düşük mineral madde içeriği
- Kolay elde edilebilme
- Düşük maliyet
- Kolay karbonize edilebilme
- Kolay aktive edilebilme
- Depolama sırasında bozulmama (Güngör, 2013)

Son yıllarda aktif karbon üretiminde genellikle atık malzemeler kullanılmaya başlanmıştır. Bunun sebebi hem atık maddelerin doğayı kirletmesini engellemek hem de bu atık malzemelerden doğaya yardımcı ve temizleme özelliği yüksek olan aktif karbonlar sentezlemektir. Bu yüzden doğada en çok bulunan biyokütleler ve bu biyokütlelerden meydana gelen meyveler ve özellikle de bu meyve kabukları ve çekirdekleri kullanılmaktadır.

Çizelge 3.2. Aktif karbon üretiminde kullanılan hammaddeler

Mısır koçanı	Kömür	Mısır şekeri
Hindistan cevizi kabuğu	Odun	Turba
Pirinç kabuğu	Grafit	Tahıl
Fındık kabuğu	Şeker kamışı	Linyit
Çiğit kabuğu	Karbonhidrat	Kemik
Meyve özü atığı	Deniz yosunu	Testere talaşı
Kahve çekirdeği	Kauçuk atığı	Kösele atığı
Meyve çekirdeği	Lignin	Petrol
Balık	İçki imalathanesi atığı	Kan
Melas	Çeltik Kabuğu	Yulaf Kabuğu
Buğday samani	Mısır Sapı	Atık cd ve dvd
Ceviz Dış (Yeşil) Kabuğu	Fıstık Dış (Pembe) Kabuğu	Nar Posası

Endüstride aktif karbon üretiminde kullanılan hammaddelerin yüzde olarak kullanımı Çizelge 3.3’te gösterilmiştir.

Çizelge 3.3. Aktif karbon üretiminde tercih edilen hammaddelerin kullanım oranları (Patric, 1995)

Hammadde	% Kullanımı
Odun	35
Kömür	25
Linyit	14
Hindistan cevizi kabuğu	10
Turba	10

Aktif karbonlarda kullanılan hammadde aktif karbonun özelliklerini etkilemektedir. Bunun yanında aktif karbonun karbonizasyon sıcaklığı, ısıtma hızı ve yüksek sıcaklıkta bekleme süreleri aktif karbonların özelliklerini değiştirmektedir. Bunların yanında eğer malzemeye aktivasyon uygulanacaksa uygulanan aktivasyonun çeşidi, kullanılan kimyasallar, kullanılan gazlar, aktivasyon sıcaklıkları ve aktivasyon ısıtma hızları bu aktif karbonların özelliklerini değiştiren parametrelerdir.

Ticari satılan aktif karbonlar genellikle 3 ayrı maddeden sentezlenir. Bunlar odun, kömür ve Hindistan cevizidir. Ticari aktif karbonun özellikleri çizelge 3.4'te verilmiştir (Güngör, 2013).

Çizelge 3.4. Ticari Fiziksel Aktivasyon Yöntemi İle Üretilmiş Aktif Karbonların Özellikleri

Özellikler	Kömür Aktif karbon (toz)	Ağaç Aktif Karbon (Toz)	Hindistan Cevizi Aktif Karbon (Toz)
Çap	0.7-2.5 mm	0.5-2 mm	0.4-3 mm
Gözenek	0.8-1.2 cm ³ /g	0.8-1.5cm ³ /g	0.7-1 cm ³ /g
Hacmi			
BET Yüzey Alanı	750-850 m ² /g	900-1200 m ² /g	590-1500 m ² /g
Kül	≤%5	≤%6	≤%5
Sertlik	≥%92	≥%90	≥%90
Sülfat	≤%0.1	≤%0.1	≤%0.075

3.2.2.5. Aktif karbon üretimi

Aktif karbon fiziksel aktivasyon ve kimyasal aktivasyon olmak üzere iki şekilde sentezlenir. Fakat aktif karbon sentezi için kullanılacak olan hammaddeye bazı işlemler uygulanabilir. Bu işlemler yıkama, kurutma, parçalama, öğütme ve hammaddeyi istenilen boyutta kullanmak için eleme işlemleridir (Rashidi ve Yusup, 2017).

Yıkama işlemi aktif karbon sentezi için önemli bir işlemdir. Bu işlem sırasında hammadde üzerindeki organik bileşikler, toz, kum ve kirlilikler giderileceği için aktif karbonda kül miktarı azalacaktır. Sulaiman ve arkadaşları palmiye ağacının dış kabuğu, yaprağı ve gövdesi üzerinde yıkama ile ilgili yaptığı çalışmada farklı sonuçlar elde etmişlerdir. Her bir hammaddeden 100 gram alınarak 5 litre saf su ile yıkandı ve bu numunelerde kül deneylerini gerçekleştirdi. Sonuç olarak kül miktarlarında yaklaşık olarak %43.15 kabukta, %52.18 yapraklarda ve %7.42 ise gövdesinde azalma elde edildi (Sulaiman ve ark., 2011).

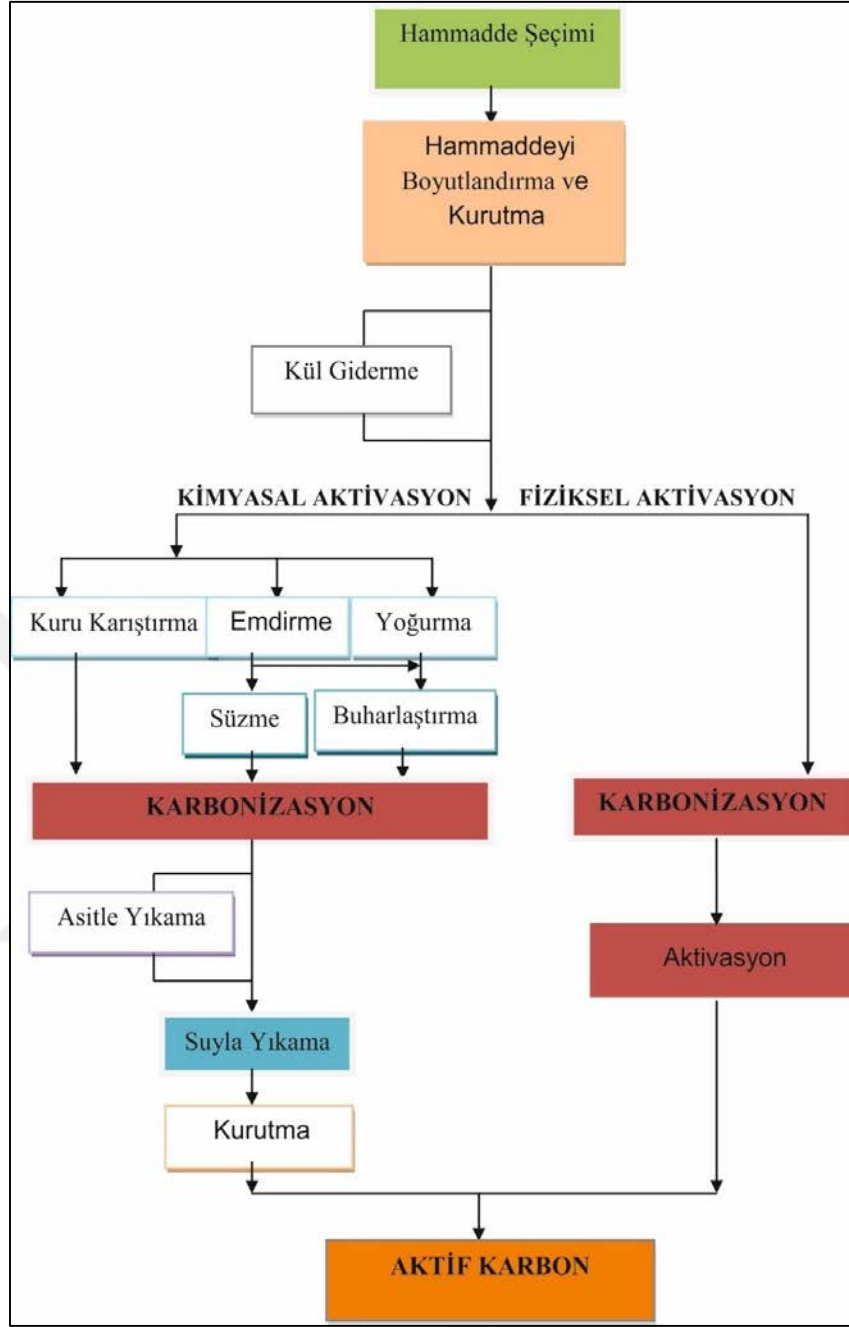
Ayrıca yıkama esnasında kullanılan saf suyun sıcaklığı da hammadde de istenmeyen maddelerin çözünürlüğünü etkileyip onların ayrılmasında rol oynadığı için önemli bir parametredir (Abdullah ve Sulaiman, 2013). Bundan dolayı iyi bir yıkama ve kurutma sentezlenen aktif karbonda kül miktarını düşürmesinin yanında adsorpsiyon kapasitesini ve mekanik dayanımını arttıracak düşünülür (Soleimani ve Kaghazchi, 2007).

Bunun yanında kurutma her ortamda yapılabileceği için hammaddenin yıkanması fazladan bir maddiyat içermeyeceği için her numune için yapılmasında fayda vardır. Abdullah ve Gerhauser'ın yaptığı çalışmalarda hammaddenin yıkama esnasında farklı parametrelerin olduğunu ve bunların önem arz ettiği söylenmiştir. Bunlar yıkama sırasında hammaddenin karıştırılması, hammaddenin küçük parçalar haline getirilerek yıkanması, yıkama esnasında kullanılan suyun miktarı ve hammaddeyi su içerisinde bekletme zamanıdır (Abdullah ve Gerhauser, 2008). Yıkamada kullanılan malzemeler ile giderilen kül miktarı Çizelge 3.5'te verilmiştir.

Çizelge 3.5. Yıkamada kullanılan malzemeler ile giderilen kül miktarı

KÜL MİKTARI (m/m %)	YIKAMADA UYGULANAN PROSES
1.03	100 g hammadde. 250-355 mm boyuta öğütme. 7L su içerisinde 24 saat bekletme. Oda sıcaklığı
2.14	100g hammadde. 2-3 cm boyuta öğütme. 5L su içerisinde 20 dakika bekletme. Oda sıcaklığı
3.05	100g hammadde. 2-3 cm boyuta öğütme. 5L su içersine 10 dakika bekletme. Oda sıcaklığı
3.68	Üzerinden su dökerek 100 g hammadde. 2-3 cm boyuta öğütme. 1 dakika. Oda sıcaklığı
5.43	Yıkama olmaksızın

Puligundla ve arkadaşları ön işlemler sırasında bazı kriterlerin olması gerektiğini söylemişlerdir. Bunlar ön işlemler için az enerji tüketimi, az atık çıkması, en az düzeyde kimyasal ve su kullanımı ve işlem sırasında düşük risktir (Puligundla ve ark., 2016).



Şekil 3.14. Aktif karbon üretim şeması.

Ticari aktif karbonlar toz, granüler ve pellet aktif karbonlar olmak üzere 3'e ayrılır. Aktif karbon türleri ve özellikleri Çizelge 3.6'da verilmiştir.

Çizelge 3.6. Aktif Karbon Türleri ve Özellikleri

TÜR	ÖZELLİKLERİ
TOZ	➤ Üretilen hammaddenin boyutu ≤ 0.18 mm ➤ Ortala boyut 1.15-2.5 mm ➤ Ortama direk katma ve ayırmak için filtrasyon uygulama ➤ Genellikle sıvı faz ve gaz fazında kullanma
GRANÜL	➤ Şekli düzensiz. boyutu 2.5-5 mm ➤ Sıvı ve gaz adsorpsiyonun da kullanma
PELLET	➤ Toz aktif karbon sıkıştırılması ve pelet şeklini alması ➤ Ortalama boyut 0.8-5 mm ➤ Genellikle gaz fazı kullanımı ➤ Yüksek mekanik dayanım.

Aktif karbon sentezi sırasında hammaddeye uygulanan ön işlemlerden sonra hammaddeye uygun aktivasyon yöntemi yapılarak aktif karbon üretimi gerçekleştirilir.

3.2.2.6. Fiziksel aktivasyon

Fiziksel aktivasyon, karbonizasyon (piroliz) ve/veya aktivasyon olmak üzere iki aşamada gerçekleştirilir. Karbonizasyon aşamasında hammadde N_2 ortamında 300- 1000 $^{\circ}C$ sıcaklıkta (genellikle 500 $^{\circ}C$) 1 saat süre ile ısıtılma tabi tutulur. Karbonizasyondan sonra aktivasyon işleminde CO_2 , su buharı ya da CO_2 ve N_2 karışımında karbonize numune 800-1000 $^{\circ}C$ maksimum sıcaklıkta 1 saat süre ile aktive edilir. Reaktör çıkışında hava ve/veya su ile oda sıcaklığına soğutulur (Rashidi ve Yusup, 2016). Karbonizasyon esnasında hammadde karbonca zenginleşir ve gözenekler oluşmaya başlar. Fakat bu gözenekler tam olarak açılmamış ve geliştirilebilen gözeneklerdir (Hidayu ve ark., 2013).

Karbonizasyon 4 temel basamaktan oluşmaktadır. Sıcaklık 200 $^{\circ}C$ 'nin altında iken hammaddeden nem ve su uzaklaşır. Sıcaklık 170 $^{\circ}C$ -270 $^{\circ}C$ ' arasına ulaştığında hammadde hafif bir piroliz sıvısı ve genellikle biyokütle hammadde ise organik asitler çıkmaya başlarken hammadde bozulmaya başlar. Sıcaklık 270 $^{\circ}C$ -350 $^{\circ}C$ 'ye ulaştığında ise artık hammadde önemli şekilde bozulur ve yapıda önemli ölçüde gaz ve sıvı çıkarken

char diye adlandırılan katı hammadde oluşmaya başlar (Abdullah ve Sulaiman, 2013).

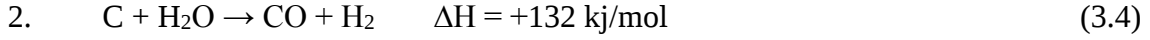
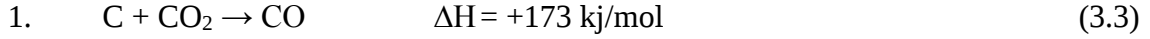
Sıcaklık 350°C'yi geçtiği zaman yapıdaki karbon yüzdesi artmaya başlar ve gözenekler yavaş yavaş oluşmaya başlar (Nizamuddin ve ark., 2016). Fakat bu oluşmaya başlayan gözenekler küçük ve yeterli alana sahip değildir. Bu oluşan gözenekler 300 m²/g daha düşük ve adsorpsiyon kapasitesi uygulamalar için yeterli değildir (Khezami ve ark., 2007). Nizamuddin ve arkadaşları yaptıkları çalışmada piroliz sıvısı tarafından gözeneklerin kapandığını ve gözeneklerin açılması gerektiğini ifade etmişlerdir (Nizamuddin, 2016). Bu yüzden gözeneklerin hem açılması hem de gözeneklerin daha da büyümesi için aktivasyon prosesine ihtiyaç duyulmaktadır (Pietrzak ve ark., 2014). Farklı aktivasyon teknikleri ile kıyaslandığında, fiziksel aktivasyon ticari boyutta kullanılan tek yöntemdir. (Yang ve ark., 2010). Yapısal düzenlenme hemen hemen tamamlanmıştır. Bunun yanında fiziksel aktivasyon diğer metotlara göre daha ucuz ve daha çevrecidir. Çünkü kimyasal kullanımına ihtiyaç olmadığı için kimyasal atığı çıkmaz (Shoaib ve Al-Swaidan, 2015). Fakat uzun süreli yapılan aktivasyonlarda aktif karbondaki düşük karbon miktarı ve fazla enerji tüketimi söz konusudur.

Fiziksel aktivasyonun klasik olarak çift aşamalı olmasına rağmen farklı çalışmalarda mevcuttur. Herawan ve arkadaşları fiziksel aktivasyonu tek bir aşamada gerçekleştirmişlerdir. Hammadde maksimum sıcaklığa (1000 °C) N₂ atmosferi altında ulaşır. Bu sıcaklığa geçer geçmez N₂ gazı kesilerek sisteme oksitleyici gaz verilir ve sistem maksimum sıcaklıkta tutulur. Diğer bir deyişle klasik metot ve bu metot arasındaki fark, klasik metotta hammadde N₂ ortamında ısıtılır ve oda sıcaklığında soğumaya bırakılır. Daha sonra oluşan char oksitleyici gaz ortamında tekrar ısıtılır (Herawan ve ark., 2013). Bu metottan aksine tek aşamada yapılan fiziksel aktivasyonda karbonizasyon sıcaklığına ulaşınca oksitleyici gaz atmosferi oluşturulur. Bu tek aşamalı fiziksel aktivasyon işlemi klasik metot fiziksel aktivasyon işlemi göre daha avantajlıdır. Bu avantajlar sentez için gereken sürenin azalması, enerji tüketiminin azalması, ticari olarak maddi kazanç sağlaması şeklinde sayılabilir.

Fiziksel aktivasyonda en çok tercih edilen oksitleyici CO₂' dir. Bunun sebebi gaz hem oda sıcaklığında kaldığında reaksiyon vermeyerek temiz kalması hem de 800°C'ye kadar düşük reaksiyon göstermesidir (Sethupathi ve ark., 2015).

Fiziksel aktivasyon sırasında CO₂. char ile reaksiyona girer. Bu reaksiyon sonucunda CO oluşurken char üzerindeki kapalı gözenekler açılır ve açık gözenekler de

daha fazla gelişerek aktif karbonun yüzey alanı artar (Plaza ve ark., 2014)



Endüstriyel açıdan yüksek saflıkta CO₂ kullanmak yüksek maliyet gerektirdiği için uygun değildir. Bu yüzden Lopez Ch ve arkadaşları saf CO₂ yerine baca gazı kullanmayı tavsiye etmişlerdir (Lopez ve ark., 2017). Sonuç olarak baca gazında yüksek miktarda CO₂ bulunmaktadır. Fakat baca gazı kullanılmadan önce ön işlemlere tabi tutularak CO₂ miktarı arttırılmalıdır. Baca gazı kullanıldığında sentezlenen aktif karbonun yüzey alanı 804 m²/g iken saf CO₂ kullanıldığında yüzey alanı 1252 m²/g, ticari aktif karbonlarda ise 500-1500 m²/g aralığındadır.

Fiziksel aktivasyonda saf CO₂ kullanılmasının yanında N₂ ve CO₂ karışımı da kullanılabilir (Shoaib ve Al-Swaidan, 2014). Bu karışım kullanıldığında azot yapıdan uzaklaşırken char ve CO₂ reaksiyona girer. Endüstriyel kullanımda N₂ ve CO₂ karışımı baca gazının ön işlemleri olmadan elde edilir (Kaithwas, 2012).

Son zamanlarda fiziksel aktivasyonda CO₂ yerine su buharı da kullanılmaktadır. Amosa ve arkadaşları meyve çekirdekleri üzerine yaptığı fiziksel aktivasyonda CO₂ ve su buharı kullanmışlardır (Amosa ve ark., 2014). Bu çalışmada su buharı için ortaya çıkan yüzey alanı 1185.3 m²/g iken CO₂ kullanılarak sentezlenen aktif karbondaki yüzey alanı 713 m²/g'dır. Yüzey alanındaki bu fark su buharının reaksiyona girme oranının CO₂ den fazla olması ve su buharı molekülünün küçük olmasından kaynaklanmaktadır. Ayrıca yüksek sıcaklıkta su buharı parçalanarak yanma reaksiyonunu artırdığından yüzey alanı artarken aktif karbon verimi düşmektedir.

3.2.2.7. Kimyasal aktivasyon

Kimyasal aktivasyon tek aşamada gerçekleştirilir. Hammadde uygun kimyasal ile farklı kütleli oranlarda karışım hamur kıvamına gelinceye kadar su ilave edilir. Bu olaya emdirme ya da impregnasyon denir. Karışım etüvde kurutularak daha sonra kullanılan kimyasalın maksimum ısıtılma sıcaklığında azot gazı kullanılarak inert atmosferde aktivasyon işlemine tabi tutulur (Loredo-Cancino ve ark., 2013). Örneğin KOH, NaOH, Na₂CO₃ için maksimum aktivasyon sıcaklığı 800 °C, ZnCl₂ için 500-700 °C, H₃PO₄ için

500-800 °C sıcaklık değerlerine sahiptir. İmpregnasyon oranı kütleli olarak 1:1-1:4 oranları aralığında değişir. Maksimum sıcaklıkta kalma süresi 1 saat olup fırın oda sıcaklığına soğutulduktan sonra kimyasal olarak baz ve $ZnCl_2$ kullanıldığında HCl ilave edilerek saf su ile yıkama yapılır. Fiziksel aktivasyonla kıyaslandığında bu aktivasyon şeklinin bazı avantajları mevcuttur. Bu avantajlar düşük aktivasyon sıcaklığı, daha kısa proses süresi ve yüksek yüzey alanı elde edilmesidir (Hui ve ark., 2015). Hammaddelerde bazik olarak potasyum hidroksit (KOH), potasyum karbonat (K_2CO_3) gibi, asidik olarak fosforik asit (H_3PO_4), sülfürik asit (H_2SO_4) gibi, metal tuz olarak çinko klorür ($ZnCl_2$) gibi kimyasallar kullanılır. Farklı tür kimyasallar hammaddeye farklı şekillerde etki edeceğinden oluşan aktif karbonun adsorpsiyon davranışları da farklı olacaktır. Arami-Niya ve arkadaşları aynı koşullarda H_3PO_4 ve $ZnCl_2$ ile palmye ağacı kabuğunu kimyasal aktivasyonla aktif karbon sentezinde kullanmışlardır. Sonuç olarak H_3PO_4 kullanılarak sentezlenen aktif karbonun yüzey alanı ve gözenek hacmi $ZnCl_2$ kullanılabına göre daha yüksek çıkmıştır (Arami-Niya ve ark., 2011). Aktif karbon yapısındaki değişiklik aktivasyon oranı ile de değişiklik gösterir.

Kimyasal aktivasyonda kimyasal malzeme doğrudan hammaddeye uygulanabileceği gibi piroliz aşamasında geçerek gelen ve char diye adlandırılan katı malzemeye de uygulanabilir. Bu uygulamalar son ürün olan aktif karbonlar da farklılıklara sebep olur.

Pietrzak ve arkadaşları iki farklı şekilde bir çalışma yapmışlardır. Öncelikle ham maddeye kimyasal eklemişler ve daha sonra hammaddeyi piroliz yaptıktan sonra kimyasal eklemişlerdir. Farklı olarak tekrar hammaddeye ekleyecekleri kimyasalı suda çözerek eklemişler ve hammaddeyi piroliz yaptıktan sonra char'a kimyasalı sulu olarak eklemişlerdir ve bütün numuneleri aynı şartlar altında kimyasal aktivasyona tabi tutmuşlardır. Bu deney sonucunda sıvıda çözülerek eklenen numunelerin yüzey alanları 343 m²/g ve 553 m²/g iken direk kimyasalın katıldığı numunelerdeki yüzey alanı 704 m²/g ve 788 m²/g dir (Pietrzak ve ark., 2014). Buradan anlaşıldığı üzere kimyasal aktivasyonda yüzey alanı yükseltirken hammaddenin suda çözünmeden ve char üzerine eklenmesi yüzey alanında artışa sebep olacaktır.

$ZnCl_2$ güçlü bir nem tutucudur. Fakat kimyasal aktivasyonda bu kimyasal kullanıldığı zaman piroliz sıvısını ve yapıdan çıkan diğer istenmeyen sıvıların çıkışını önleyeceği için gözeneklerin çok fazla gelişmesini engeller. $ZnCl_2$ karbon yapısındaki

uçucu maddelerin yapıdan çıkmasını da hızlandırır. Bundan dolayı gözenekler hızlı bir şekilde oluşur ve yapının adsorpsiyon kapasitesini artırır. Fakat $ZnCl_2$ 'nin aşındırıcı etkisi en büyük dezavantajdır (Hesas ve ark., 2013). Bunun yanında $ZnCl_2$ kullanılarak üretilen aktif karbonlar da çinko kalıntısı kalabilir. Bunun yanında çinko eczacılık ürünlerinde ve gıda ürünlerinde kalıntı oluşturmaları nedeniyle toksik etkisinden dolayı kullanılmamaktadır (Asadullah, 2007). Ancak çinko yüklenmiş aktif karbonlar hidrojen sülfür gideriminde kullanıldığından endüstriyel üretimi önemlidir. Çinko klorür kullanıldığında sonuç ürün aktif karbon katı yoğunluğu yüksek (rijit), yüzey alanı 1200-1700 m²/gr aralığındadır. Kütlesel oran 1/1 olarak kullanılmaktadır.

Kimyasal aktivasyonda kullanılan diğer bir kimyasal olan KOH en fazla kullanılan bir diğer kimyasaldır. KOH kullanıldığında biyokütle ile çok hızlı reaksiyona girerek makromoleküler yapıyı deformasyona uğratır. 800 °C sıcaklıkta ısıl işlemde yapı düzenlenmesi sonucu makromoleküler yapı büyük oranda parçalanır.

Sonuç ürün yoğunluğu düşük fakat yüzey alanı yüksek 1200-5000 m²/gram düzeyinde spesifik kullanım alanı olan aktif karbon üretilmiş olur. KOH hammadde üzerine uygulanabileceği gibi piroliz sonucu oluşan ve char diye adlandırılan katının üzerine uygulanabilir. Kütlesel oran 1:1, 1:2, 1:3 ve 1:4 değerlerinde kullanılır. Ancak karbonize katı hammadde olarak kullanıldığında ısıl işlem sonucu metalik potasyum oluşacağından son derece dikkatli olunmalıdır. Eğer pirolizi gerçekleştirilmiş char üzerine eklenirse önceden oluşmuş gözeneklerin içerisine nüfus eder. Böylece gözeneklerin daha da gelişmesini sağlar (Cao ve ark., 2006). Piroliz ile oluşan char yapısı KOH kimyasalına karşı çok hassastır. Bundan dolayı yapıda yüksek miktarda mikro ve mezo gözenekler oluşturur (Zaini ve Kamaruddin, 2013). Bu kimyasalın kullanılmasında çoğu zaman yüksek yüzey alanı oluşturmaya rağmen bu kimyasal ile sentezlenen aktif karbonlarda son ürün verimi oldukça düşüktür.

Alkali metal hidroksitler bazik yapılarından dolayı çok fazla korozyon yapması nedeniyle tercih edilmemektedir. Bu nedenle alkali metal oksitler yerine genellikle daha zararsız kimyasallar kullanılır. Bundan dolayı alkali metal oksitlerin en iyi alternatiflerinden birisi K_2CO_3 'tür (Hernández-Montoya ve ark., 2012).

Kimyasal aktivasyonda kullanılan KOH ve NaOH gibi alkali metal hidroksitlerle char arasında gerçekleşen reaksiyon aşağıdaki gibidir.

- Chara etki eden alkali hidroksit yüzeydeki karbon tarafından indirgenerek

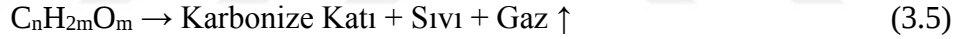
potasyum ve sodyum serbest hale geçer.

- Serbest hale geçen sodyum ve potasyum char içerisindeki karbon tabakalarının arasına yayılır ve yapının şişmesini sağlar.
- Ortam sıcaklığının yükselmesiyle beraber alkali metal yapıyı yıkararak yapıdan uzaklaşır ve bu uzaklaştığı noktalarda mikro gözenekler oluşur.
- Kullanılan kimyasal hidroksitinde bulunan oksijen ile oksidasyon sonucu fiziksel aktivasyon gerçekleşmesi ve karbondioksit, karbon monoksit ve hidrojen gazı oluşur.

Bu koşullar altında kullanılan kimyasallarda çok hızlı bir ısıtma, yapının daha fazla gözenekli olmasını sağlayacak ve aktif karbonun toz olmasına sebep olacaktır (Marsh ve Reinoso, 2006).

Palmye kabuğu ile KOH aktivasyonundan aktif karbon üretimi konusunda yapılan bir çalışmada potasyum hidroksit aktivasyonunun genel reaksiyon aşamaları aşağıda sırasıyla yer almaktadır (Guo ve Lua, 2002).

- Karbon içeren hammaddeler karbonize edilmektedir. Karbonizasyon işlemi sonucunda Eşitlik 3.5 ve 3.6'da da görüldüğü gibi karbonize katı, piroliz sıvısı ve gaz açığa çıkmaktadır.



Karbonize katıda bol miktarda karbon bulunmaktadır.

- Eşitlik 3.7 ve 3.8'de karbonize katı potasyum hidroksit ile tepkimeye girmekte ve potasyum metalleri aktif hale gelmektedir.



- Metalik potasyum, aktivasyon sıcaklığında aktif olduğu için de, karbon tabakalar arasına bağlanmakta ve karbon tabakasını genişleterek gözenekleri oluşturmaktadır. Ayrıca CO₂ gazlaştırma ve diğer reaksiyonlar meydana gelmektedir.

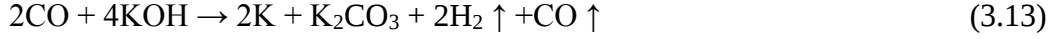


- Aynı zamanda suyun gazlaşması içinde reaksiyonlar oluşmaktadır.





- Sıcaklık ile beraber potasyum metali daha fazla genişleyip yapıyı parçalamaktadır. Yapılan işlemin sonucunda mikrogözenekler oluşmaktadır.
- En son aşamada da potasyum karbonat (K_2CO_3) oluşumu gözeneklerin artmasını sağlamak ve 400°C (673K)'nin altındaki sıcaklıklarda eşitlik 3.13'te yer alan reaksiyon gerçekleşmektedir.



3.2.2.8. Aktif karbon kullanım alanları

Aktif karbonlar yüksek yüzey alanları, gözenekli yapısı ve adsorpsiyon kapasiteleri sayesinde birçok endüstride kullanılmaktadırlar. Kullanım amaçlarına göre iki kategoriye ayrılan aktif karbonlar sentez özelliklerine göre ve kullanılan hammaddeye göre özellikleri değişmekte ve hangi kategoride kullanılacaklarına karar verilmektedir. Kullanım alanları sıvı faz uygulamaları ve gaz fazı uygulamaları olarak ayrılır. Sıvı faz uygulamalarında en önemli uygulama alanları su saflaştırma, renk koku ve tat giderimi, organik veya inorganik safsızlıkları giderme ve madencilik sektöründe kullanılır (Manocha, 2003).

Gaz fazı uygulamalarında endüstriyel boyutta eczacılık ve tıpta, gaz maskelerinde, havalandırma proseslerinde, nükleer santrallerde, sigara izmaritlerinde kullanılmaktadır. Toplam üretilen aktif karbonları yaklaşık olarak %80'i sıvı faz uygulamalarında yaklaşık %20'si de gaz fazı uygulamalarında kullanılır (Dias ve ark., 2007).

3.2.2.8.1. Sıvı faz uygulamaları

Sıvı faz organik ve inorganik bileşenlerin adsorpsiyonları aktif karbonların en önemli uygulamalarındandır (Radovic ve ark., 2001). Bunun yanında kirli suların ve yer altı sularının saflaştırılmasında aktif karbon kullanım oranı gittikçe artmaktadır (Meidl, 1997). Aktif karbonlar saflaştırma işlemlerinin ön işlemlerinde, saflaştırma işlemlerinde veya ileri düzey saflaştırmalarda kullanılır. Sıvı faz uygulamalarındaki adsorpsiyon.

adsorplanan madde ile aktif karbonun etkileşmesinden kaynaklanmaktadır. Adsorplanacak madde elektrolit olduğu zaman aktif karbon ile elektrostatik bir etkileşim meydana gelir. Bu elektrostatik etkileşimlerdeki itme ve çekme kuvvetleri aktif karbon yüzeyindeki elektron yükü, adsorplanacak maddenin kimyasal yapısı ve çözeltideki iyon yükü ile değişmektedir. Elektrolit olmayan sıvılarda ise bu etkileşimler Van der Waals etkileşimleri, hidrofobik, hidrofilik etkileşimler ve hidrojen bağlarıyla gerçekleşir (Dias ve ark., 2007). Ayrıca aktif karbon ve adsorplanacak malzeme arasındaki olay adsorbatın molekül büyüklüğüne, çözünürlüğüne ve asidik veya bazik oluşuna da bağlıdır (Moreno-Castilla, 2004). Adsorbatın aromatik oluşu ve aromatik halkadaki elektronların serbest halde bulunmasından dolayı aktif karbonun yüzeyi ile itme ve çekme kuvvetlerine sebep olur. Buda adsorpsiyonu engelleyen ya da arttıran bir sebeptir. Aktif karbon sulu çözelti içerisine bırakıldığında bir elektriklenme olur. Bunun sebebi aktif karbonun yüzey grupları, çözeltideki iyon miktarı, çözelti pH'ından ya da adsorbatın yüzey karakterinden kaynaklanmaktadır (Li ve ark., 2002).

İyon adsorpsiyonunda sıvı faz içerisindeki iyonlar aktif karbon yüzeyine bağlanma şekli için 3 farklı mekanizma ön görülmüştür. Bu mekanizmalardan birincisi adsorbent ile adsorbat arasındaki etkileşimden kaynaklanmaktadır. Bu kaynaklanmada aktif karbonun yüzey grubu önemlidir ve etkileşimi fazla olan yüzey grupları genellikle oksijen içerenlerdir. İkinci mekanizma ise gözeneklerden içeri giren madde belli bir süre sonra adsorpsiyon potansiyelini arttıracak ve gözenekler daralacaktır. Bundan dolayı adsorbsiyon güçlü bağlarla kurulacak ve yapı iyonları bırakmayacaktır. Üçüncü mekanizma ise kuvvetli veya zayıf asit ve bazların amfoter gibi davranan aktif karbon yüzeyleri ile etkileşmesi sonucu oluşan adsorpsiyondur (Dias ve ark., 2007).

Aktif karbon yapısında bulunan hetero atomlar adsorpsiyon esnasındaki etkileşimleri oldukça fazla etkiler. Ayrıca bu atomları aktif karbonların yüzey gruplarında da önemli etkileri vardır ve yüzeyin karakteristik özelliğinin oluşmasını sağlar ve elektrostatik veya elektrostatik olmayan kuvvetlerin oluşmasında etkin rol oynar (El-Sayed ve Bandosz, 2004).

3.2.2.8.2. Organik kirlilik adsorpsiyonunda kullanımı

Artan endüstri atıkları ve bu atıkların orman ve tarım bölgelerine ulaşmasından

sonra nehirleri kirletmesi en temel organik kirliliği ortaya çıkarır. Bu kirliliklere genellikle boyalar, ilaçlar, kullanılan dezenfektanlar, tarım ilaçları ve evlerde kullanılan kimyasallar sebep olmaktadır. Doğanın kendisini yenileme özelliği olarak bilinen biyolojik temizliğin bu sorunla tamamen başa çıkamayacağı görülmüştür. Bu yüzden bu kirlilikleri temizlemek amaçlı dışardan bir etkiye ve yeni sentezlenecek malzemelere ihtiyaç duyulmaktadır. En geniş ve en iyi adsorpsiyon malzemelerinden biri olan aktif karbon bu noktada önem arz etmektedir (Gupta ve ark., 2004).

Literatürde organik bileşiklerin adsorpsiyonu ile ilgili birçok çalışma bulunmasına rağmen, temel bir adsorpsiyon mekanizmasından söz etmek mümkün değildir. Fakat bazı organik kirlilikler için adsorpsiyon mekanizmaları bulunmasına rağmen bunlar da tartışılmaktadır (Dias ve ark., 2007). Radovic ve arkadaşları bu olay üzerine yaptıkları araştırmada teorik çalışmalar ve yapılan deneyler göz önünde bulundurarak bu konuyu açıklamaya çalışmışlardır. Bu konu hakkında iki farklı öneri ileri sürmüşlerdir. Bunlardan birincisi aromatik yapıların adsorpsiyonları kısmen fiziksel ve kısmen kimyasal olarak gerçekleşmektedir. İkincisi ise p-p etkileşimleri uygun koşullarda üstün gelmekte ve bu kuvvet adsorbenti ve adsorbani bir arada tutmaktadır (Radovic ve ark., 2001). Bunun yanında farklı görüşlerde mevcuttur. Adsorblanan madde ve adsorbans arasında elektron alışverişi olduğu ve birinin donör iken diğerinin alıcı olduğudur. Molekül orbital teorisinde verilen HOMO ve LUMO seviyesindeki farklı elektronların transfer edildiği düşünülür. Bu transferler kimyasal adsorpsiyon için geçerli bir durumdur (Dias ve ark., 2007).

Organik maddelerin adsorpsiyonunda aktif karbonun karakteristik özellikleri önem arz etmektedir. Bu özellikler arasında gözenek büyüklük dağılımı ve yüzey kimyasıdır. Bunun yanında adsorplanacak maddenin özelliği de adsorpsiyonu arttıracak özelliğe sahip olabilir. Adsorpsiyon kapasitesi organik molekülün gözeneklere sığabilmesine bağlıdır. Bu yüzden uygun deney koşullarında fenol gibi küçük moleküller mikro gözeneklere, doğal organik maddelerde mezo gözeneklere ve bakterilerinde ise makrogözeneklere girebilir (Dias ve ark., 2007).

3.2.2.8.3. Ağır metal adsorpsiyonunda kullanımı

Madencilik, resim, araba üretimi, metal üretimi, tarımda gübreleme, ilaçlama gibi

endüstriler tarafından doğaya salınan ağır metaller suların kirlenmesinin en büyük etkenlerdendir. Suların ağır metal ile kirlenmesi insan hayatı için en tehlikeli durumlardan biri olarak görülür (Dias ve ark., 2007).

Dünya sağlık örgütüne göre en toksik maddeler kadmiyum, demir, kurşun, civa, nikel ve kromdur. Bugüne kadar aktif karbonla ağır metal giderimi için birçok deney yapılmış ve bu giderimde aktif karbonun kullanımının ekonomik ve kolaylığı görülmüştür (Khezami ve Capart, 2005). Bu yüzden ağır metal su arıtımında aktif karbonun kullanımı oldukça fazladır. Hala birçok araştırmacı ağır metal giderimi için çalışmaktadır (Gupta ve ark., 1998).

Metalik iyonların adsorpsiyon proseslerinin doğrudan anlaşılması biraz zordur. Çünkü küçük metalik türler çözelti içinde oldukça yüklenirler ve aktif karbon üzerindeki adsorpsiyonu elektrostatik bir şekilde gerçekleştirir (López-Ramón ve ark., 2003). Bu adsorpsiyonu etkileyecek faktörler metal iyonun türü, metal iyonun kompleksi, çözeltinin pH'ı, aktif karbon için yüzey kimyası, yüzey alanı ve yapının gözenekliliğidir (Dias ve ark., 2007).

3.2.2.8.4. Gaz fazı uygulamaları

Aktif karbonun gaz fazı kullanımı özellikle 1. Dünya savaşı sırasında klor gazından korunmak amaçlı kullanılmış ve daha gaz fazı kullanım amacı artmıştır. Aktif karbonun gaz fazı kullanım yerleri aşağıda liste halinde verilmektedir.

- Gaz maskesi olarak askeri kişisel korumalarda
- Sigara filtrelerinde
- Endüstriyel gaz maskelerinde
- Gaz karışımlarını saflaştırmada
- Endüstriyel gaz saflaştırmalarda SO₂, H₂S, CS₂ gibi gazları uzaklaştırmak amaçlı
- Petrol rafinelerinde
- Kanalizasyon ve jeotermal bölgelerde
- Otomobillerde benzin geri kazanımında
- Doğal gaz depolama ve saflaştırmada
- Organik ve inorganik proseslerde kataliz olarak

- Karbon moleküler elek özelliğine sahip olan aktif karbonlarda gaz karışımlarını Ayırmada
 - Organik çözücü buharlarının geri kazanılmasında
- Hidrojen depolamada.

Gaz fazı uygulamalarında kullanılan aktif karbonlar gaz basıncına dayanıklı olmak zorundadır. Bunun yanında yüksek yüzey alanı iyi geliştirilmiş mikro gözenek ve yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olmak zorundadır. Bunların yanında gaz akışına düşük direnç göstermelidir. Bu tür aktif karbonların diğer bir özelliği ise artan sıcaklıkla adsorbana iyice yayılırlar ve basıncı düşer (Marsh ve Reinoso, 2006).

3.3. Adsorpsiyon

Adsorpsiyon, gaz veya sıvılardaki çözünen birim maddelerin katı adsorplayıcıların yüzeyinde toplanmasıdır. Katı yüzeydeki moleküller arasındaki kuvvetlerin denkleşmemiş olmasından dolayı akışkan içindeki moleküllerle katı yüzeyindeki moleküllerin etkileşmesi sonucunda adsorpsiyon meydana gelir. Eğer kütle aktarımı katı fazdan sıvı veya gaz faza doğru gerçekleşiyorsa, bu olay desorpsiyon adını alır. Adsorpsiyon derecesi, adsorplananın ve adsorbanın cinsi, sıcaklığa, adsorplanan maddenin derişimine veya basıncına ve adsorban ile adsorplanan arasındaki kimyasal benzerliğe bağlıdır (Doğan, 1989).

Son yıllarda adsorpsiyon, birçok fiziksel, kimyasal ve biyolojik temel işlemde önem taşımaktadır. Ayrıca adsorpsiyon bir proses olarak da atıksulardaki organik ve kimyasal kirleticilerin uygun bir katı yüzey üzerine tutularak ortamdan ayrılması işleminde de çokca kullanılmaktadır.

Çözeltelerde adsorpsiyon, ilk olarak Lowitz tarafından 1785'te incelenmiş ve kısa süre sonra, rafinerizasyon işleminde şekerden renk giderimi için uygulanmıştır. 19. yüzyılın ikinci yarısından sonra, Amerika'da su arıtım tesislerinde aktifleştirilmemiş odunkömürü filtreler kullanılmıştır. I. Dünya savaşında, gaz maskelerinde kullanılmak üzere küçük miktarlarda granüler aktif karbon üretilmiştir. 1920'lerde toz aktif karbon klorofenolle kirlenen su kaynaklarında tat ve koku kontrolü için kullanılmıştır. Su kaynaklarının arıtımında kullanılan ilk GAC birimleri 1929'da Almanya Hamm'da ve

1930'da Michigan Bay City'de inşa edilmiştir.

Poli aromatik bileşikler (PAK) (PAC) ilk kez evsel atıksu arıtımında; 1930 yılında New Milford da kullanılmış, sonraki birkaç yıl içerisinde öncelikle tat ve koku kontrolünde kullanımı yaygınlaşmıştır. 1900'lerin ortalarında, insanların, endüstriyel atıklar, tarımsal kimyasal maddeler ve kanalizasyon deşarjlarıyla kirlenen su kaynakları ile ilgilenir hale gelmesiyle çeşme sularından organik maddelerin uzaklaştırılmasında kullanılan bir süreç olarak adsorpsiyona ilgi artmıştır (Yavuz, 1998).

Adsorpsiyon olayı maddenin ara yüzeyinde moleküller arasındaki kuvvetlerin denkleşmemiş olmasından ileri gelir ve ara yüzeyde bir birikme olur. Derişimin artması halinde buna pozitif azalması halinde ise negatif adsorpsiyon denir. Sıvıların, yüzeydeki mikro çatlaklarda ve gözeneklerde yoğunlaşmasına kılcal adsorpsiyon denir. Adsorpsiyon, taneciklerin tüm yüzeylerinde ve kenar çizgileri üzerinde gerçekleşmesi halinde yüzey doymuştur denilir. Gazlar için aynı durum yüksek basınç ve düşük sıcaklık hallerinde görülür. Kılcal yoğunlaşma olmadığı zaman genellikle adsorpsiyon monomoleküllerdir. Belirli bir adsorpsiyondan sonra adsorplanan madde, etrafındaki ortamla bir dengeye ulaşmaktadır (Yıldırım, 2003).

3.3.1. Adsorpsiyon Türleri

Adsorpsiyonda, adsorbe eden faz adsorbent ya da adsorban ve adsorbe edilen madde de adsorbat olarak isimlendirilir. Çözünmüş partiküller ile adsorpsiyon yüzeyi arasındaki çekim kuvvetleri türüne bağlı olarak üç tür adsorpsiyon tanımlanmaktadır.

Fiziksel adsorpsiyon: Katı yüzey ile adsorplanan madde molekülleri arasındaki Van der Waals çekim kuvvetlerinin sonucunda oluşan bir adsorpsiyon tipidir.

Adsorpsiyon çok tabakalı ve rejenerasyonu kolaydır. Bu tip adsorpsiyon genellikle düşük sıcaklıkta gözlenir ve bağıl olarak düşük enerjili bir adsorpsiyonla karakterize edilir. Fiziksel adsorpsiyon işleminde verilen ısı, gaz yoğunlaşması işleminde verilen ısıнын miktarı kadardır. Fiziksel adsorpsiyonu, gaz-katı sisteminde gaz basıncını, benzer şekilde sıvı-katı sisteminde de çözünenin derişimini değıştirerek etkilemek mümkündür (Tatlı, 2003). Fiziksel adsorpsiyonun dengesi tersinir olup, işlem çok hızlıdır. Fiziksel adsorpsiyon, adsorpsiyon esnasında ortamda oluşan kuvvetler açısından,

elektrostatik ve disperse adsorpsiyon olarak iki şekilde sınıflandırılmaktadır (Yıldırım, 2003).

Elektrostatik kuvvetlerden ileri gelen adsorpsiyonda kimyasal yapıları farklı olan iki faz birbirleri ile temas halinde olursa, bu iki faz arasında bir elektriksel potansiyel farkı meydana gelir. Bu durum, ara yüzeyin bir tarafının pozitif, diğer tarafının negatif yüklenerek yük ayrılmasına neden olur. Fazlardan birisi katı diğeri sıvı ise birçok yapıda çift tabaka oluşabilir. Çözeltide bulunan iyonlarla katı yüzey arasındaki çekim kuvveti çift tabakanın özel yapısını tayin eder. Buna göre birçok katı, su ile temas ettiğinde bir elektrik yükü kazanır.

Kümeleşme şiddeti adsorplanan maddenin molekül yapısına ve adsorban yüzeyindeki yoğunlaşma derecesine bağlı olup, tek veya çift tabakalı adsorpsiyon modelleri oluşturabilmektedir.

Disperse adsorpsiyonda çözelti içinde bulunan maddenin yüzeydeki ve sıvının içindeki dağılımı farklıdır. Gibbs'e göre, yüzey gerilimini azaltan maddelerin, ara yüzeydeki derişimleri sıvı içindekinden daha fazla, yüzey gerilimini artıran maddelerin ise daha azdır. Birinci halde adsorpsiyon pozitif, ikinci halde ise negatiftir.

Kimyasal Adsorpsiyon: Adsorplanan madde ile katı yüzey arasındaki fonksiyonel grupların kimyasal etkileşimi ile oluşan adsorpsiyondur. Adsorpsiyon tersinmezdir ve tek tabakalıdır. Kimyasal adsorpsiyon işlemleri, yüksek enerjili adsorpsiyon işlemleridir. Çünkü çözünen, adsorban üzerindeki aktif merkezlerle kuvvetli bağlar oluşturmaktadır. Adsorban ve adsorplanan arasındaki bağ kimyasal tepkimelerde olduğu gibi sıcaklık artışıyla daha da kuvvetlenir. Bu tip adsorpsiyon, reaksiyon ısısına eşdeğer bir adsorpsion ısısına sahiptir. Bu değer 20 -100 kcal/mol civarında olup, sıcaklık arttıkça adsorpsiyon hızının da arttığı tespit edilmiştir. Kimyasal adsorpsiyon tek tabakalı olmaktadır. Ayrıca, birçok hallerde, kimyasal adsorpsiyon katının bütün yüzeyinde gerçekleşmeyip aktif merkez denilen ve teorisi Taylor tarafından yapılmış olan bazı merkezlerde kendini gösterebilmektedir (Yıldırım, 2003).

İyonik Adorpsiyon: Elektrostatik çekim kuvvetlerinin etkisi ile seçimli olarak belli iyonlar yüzeydeki yüklü bölgelere tutunmaktadır. İyonlar eş yüklü ise daha küçük olan tercihli olarak yüzeye tutulur (Tatlı, 2003). Genellikle sıcaklığa bağlı olarak değişebilen adsorpsiyon olayında, yüksek sıcaklıklarda gerçekleşen adsorpsiyon düşük sıcaklıklardakinden farklı olmaktadır. Yüksek sıcaklık adsorpsiyonu aktive edilmiş

kimyasal adsorpsiyondur. Düşük sıcaklık adsorpsiyonu ise fiziksel olan Van der Waals adsorpsiyonu bütün hallerde meydana gelir. Kimyasal adsorpsiyon ise ancak bu çeşit karşılıklı kimyasal etkileşimlerde meydana gelir (Babel 2003 ve Al-Ghouti, 2003).

Çizelge 3.7. Fiziksel ve Kimyasal Adsorpsiyonun Karşılaştırılması (Özer, 2004)

Parametre	Fiziksel Adsorpsiyon	Kimyasal Adsorpsiyon
Adsorban	Bütün Katılar	Bazı Katılar
Adsorbat	Kritik Sıcaklığın Altındaki	Kimyasal Olarak Reaktif
	Bütün Gazlar	Bazı Gazlar
Sıcaklık Aralığı	Düşük Sıcaklıklar	Yüksek Sıcaklıklar
Adsorpsiyon Isısı	Düşük	Yüksek
Aktivasyon Enerjisi	Düşük	Non-Aktif : Düşük
		Aktifleşmiş: Yüksek
Yüzey Örtme	Çok Tabakalı	Tek Tabakalı
Tersinirlik	Yüksek Oranda Tersinir	Sıcaklıkla Tersinmez
Önemi	Gözenek Boyutu ve	Aktif Merkez Alan Tayini
	Yüzey Alanı Tayini	Yüzey Reaksiyon

3.3.2. Adsorpsiyonu etkileyen faktörler

Adsorpsiyonu etkileyen faktörler alt başlıklar halinde verilmiştir.

pH: Ortamın pH'sı birkaç nedenden dolayı adsorpsiyonun büyüklüğünü etkileyebilir; Hidronyum (H_3O^+) ve Hidroksit (OH^-) iyonları kuvvetle adsorplandıklarından, diğer iyonların adsorpsiyonu çözeltinin pH'sından etkilenir. Ayrıca asidik ve bazik bileşiklerin iyonlaşma derecesi, adsorpsiyonu etkiler. Genellikle sulu çözeltilerden organik elektrolitlerin adsorpsiyonunun pH azaldıkça arttığı bilinmektedir.

Sıcaklık: Adsorpsiyon işlemi genelde ekzotermiktir ve azalan sıcaklık ile adsorpsiyon kapasitesi artar. Genellikle açığa çıkan ısı miktarları fiziksel adsorpsiyonda

yoğunlaşma veya kristallenme enerjisi mertebesinde, kimyasal adsorpsiyonda ise kimyasal reaksiyon enerjisi mertebesinde olduğu bilinmektedir.

Adsorban özellikleri: Adsorpsiyonun büyüklüğü, toplam yüzey alanının adsorpsiyon için uygun olan kısım olarak tanımlanan özgül yüzey alanı ile orantılıdır. Gözenekli veya parçacıklı bir yapının sonucu olarak tanımlanan özgül yüzey alanı ile orantılıdır. Gözenekli veya parçacıklı bir yapının sonucu olarak adsorbanın geniş bir yüzey alanına sahip olması tercih edilir.

Adsorban ve çözücü özellikleri: Genellikle hidrofobik (suda az çözünebilen) yapıdaki adsorbanlarda, çözünenin sudaki çözünürlüğü ile adsorpsiyon arasında ters ilişki vardır. Çözünürlük arttıkça çözücü-çözünen bağı kuvvetlenir. adsorpsiyon derecesi düşer. İnorganik bileşikler hidrofilik (suda çözünebilen) yapılarından dolayı az adsorplanır. hidrofobik maddeler tercihli olarak adsorplanır.

Polarite: Adsorpsiyonda polaritenin etkisini açıklayan genel kural polar bir çözünenin daha polar olan bir adsorbanı tercih edeceğidir. Yani, polar maddeler polar olmayan bir çözücünden daha çok adsorplanacaktır.

Adsorban maddeler: Su arıtımında adsorpsiyon teknikleri için çeşitli kimyasal maddeler kullanılmaktadır. Silikajel, gözenek boyutları büyük reçineler; bazik gözenek boyutları büyük iyon değiştirici reçineler, aktif silika ve aktif karbon en çok bilinen adsorban maddelerdir.

Boksit (Hidratlaşmış Al_2O_3); petrol fraksiyonlarının süzülmesinde, özellikle gazların dehidratasyonunda kullanılmaktadır. Hidrate alüminanın doğal olarak oluşan formunda sıcaklığın 230 °C'den 815 °C'ye çıkartılmasıyla adsorpsiyon kapasitesi artmaktadır. Ayrıca petrol ürünlerinin ve kurutma gazlarının renk gideriminde kullanılmaktadır.

Aktifleştirilmiş killeri; bentonit ve diğer killerdir. Asitle (H_2SO_4 veya HCl) ile aktifleştirilmedikleri zaman adsorplayıcı özellikleri yoktur. H_2SO_4 veya HCl ile aktifleştirildikten sonra yıkanır, kurutulur ve ince toz halinde bir yapı kazanarak özellikle petrol ürünlerinin renk gideriminde kullanılır.

Alümina; sert bir yapıya sahiptir. Aktifleştirilen Hidrate Aliminyum Oksitinin, yapısındaki nemin ısıtılarak uzaklaştırılması ile oluşmaktadır. Gözenekli yapılu ürünü granüler veya toz halinde kullanılmaktadır.

Kemik kömürü; 600-900 °C’de kurutulmuş kömürden elde edilmektedir. Şekerin arıtılmasında, çözeltilerden külün giderilmesinde kullanılmaktadır.

Renk gidericiler; organik veya anorganik maddelerin giderilmesinde, saflaştırılmasında, şeker, bitkisel ve hayvansal yağların saflaştırılmasında kullanılmaktadır.

Gaz adsorban karbon; hindistan cevizi kabukları, meyve kabukları, kömür, linyit ve odunun karbonizasyonu ile elde edilmektedir. Sıcak hava veya alum ile işleme tabi tutularak kısmi oksidasyon prosesi ile aktifleştirilmek zorundadır. Granül veya pelet formunda kullanılmaktadır. Gaz karışımlarından çözücü buharlarının geri kazanımı, endüstriyel kokuların, CO₂ ve diğer endüstriyel gazların giderilmesinde, gaz maskelerinde ve hidrokarbonların fraksiyonlandırılmasında kullanılmaktadır.

Moleküler aktif karbon; özel olarak yapılmaktadır. 5-5.5 A⁰luk (A⁰=10¹⁰m) açık gözenekli yapıdadır. Bu gözenekler parafin hidrokarbonları geçirebilir fakat büyük molekül çaplı izoparafinleri geçirmemektedir. Asetilen bileşenleri, alkoller, organik asitler, ketonlar, aldehidleri ayırmada kullanılmaktadır. Sentetik polimerik adsorbanlar (reçineler); 0.5 mm çapında gözenekli küresel taneciklerdir. Her bir tanecik 10-4 mm çapındaki mikro küreciklerin bir araya gelmesi ile oluşmaktadır (Özer, 2004).

Silikajel; sodyum silikat çözeltisinin asitle işlenmesi ile çökeltilen jelden elde edilen çok gözenekli, sert ve granüler bir maddedir. Hava ve diğer gazların dehidratasyonunda, hidrokarbonların fraksiyonlanmasında kullanılmaktadır.

Moleküler elekler; gözenekli, sentetik zeolit kristalleri, gümüş alümina silikatlarıdır. Uniform gözeneklidirler ve diğer adsorbanlardan farklıdır. Farklı zeolitler. 3-10 A⁰ por boyutuna sahiptirler. Zeolitler, kurutma, hidrokarbonların ayrılması ve birçok uygulamalarda kullanılmaktadır. Aktifleştirilmiş karbon; odun, meyve kabukları ve kömürün termal bozundurulması ile elde edilen mikrokristalin yapısında bir maddedir. Ortalama gözenek çapı. 10-60 A⁰ yüzey alanı 300-1200 m²/g’dir. Organik maddelerin adsorpsiyonunda kullanılmaktadır (Özer, 2004).

Adsorplayıcılarda gözeneklilik: Gözeneklilik 1 g katı içindeki boşlukların toplam hacminin adsorplananın görünür hacmine oranına denir. Gözenek hacmi ve gözeneklilik değişik yöntemlerle belirlenebilmektedir. Bu yöntemlerden bazıları; sıvı ile doyurma yöntemi, He-Hg yöntemi, Dubinin hacim dolma kuramı, kaynama noktası yükselmesi

yöntemi, donma noktası düşmesi yöntemi ve kılcal yoğunlaşma yöntemi olarak sıralanabilir (Grangusit ve Amero, 1948).

Adsorplayıcılar içindeki boşluklara gözenek denir. Moleküler elek adı verilen sentetik zeolitlerde gözenek büyüklükleri birbirine çok yakındır. Fakat çeşitli adsorplayıcılarda gözenekler farklı boyutlara sahiptirler. Sınırlar kesin olmamakla beraber boyutlarına göre gözenekler üçe ayrılır:

1.Mikro (çok küçük) gözenekler: Bunların yarıçapları 20 Å'dan (2 nm) daha küçüktür. Bu tür gözenekleri içeren adsorplayıcılarda adsorpsiyon bir tabaka oluşumu şeklinde değil bir hacim doldurma şeklindedir.

2.Mezo gözenekler: Bu gözeneklerin yarıçapı 20-500 Å (2-50 nm) arasındadır. Bu adsorplayıcılarda gözeneklerin iç yüzeyleri önce tek tabaka sonra çok tabakalı olarak kaplanır. Sonra da küçük gözeneklerden büyüklere doğru kılcal yoğunlaşma olur.

3. Makro (büyük) gözenekler: Yarıçapları 500 Å'dan büyük (50 nm'den büyük) olan gözeneklerdir. Yalnız bu tür gözenekleri içeren adsorplayıcıların yüzey alanları çok küçüktür.

3.3.3. Adsorpsiyon kinetiği, termodinamiği ve izotermi

3.3.3.1. Adsorpsiyon kinetiği

Adsorpsiyon prosesini karakterize eden mekanizmanın ne tür bir rol oynadığını belirlemek için ileri sürülen çeşitli kinetik modeller vardır. Bu çalışmada Pseudo 1. ve 2. derece kinetik eşitlikler, Elovich eşitliği ve Partikül içi Difüzyon kinetiği kullanılmıştır.

Pseudo birinci dereceden hız eşitliği:

Genel olarak aşağıdaki gibi ifade edilir (Lagergren,1898).

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (3.14)$$

(3.14) eşitliğinin q_t 0' dan q_t ye, zaman ise 0' dan t ye integrali alınarak düzenlenirse aşağıdaki eşitlik elde edilir ve eşitlik (3.15)' e dönüşür.

$$\log (q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2.303}t \quad (3.15)$$

Burada;

q_e ve q_t : Dengede ve t zamanında adsorbe edilen boyarmadde miktarı (mg/g)

k_1 : Birinci derece adsorpsiyon hız sabiti (dak^{-1})

olarak tanımlanır. t' ye karşı $\log (q_e - q_t)$ grafiğinin eğim ve kaymasından k_1 ve q_e bulunur.

Pseudo ikinci dereceden hız eşitliği: Genel olarak, aşağıdaki gibi ile ifade edilir (Lagergren, 1898).

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (3.16)$$

Burada ;

k_2 : İkinci derece adsorpsiyon hız sabitidir (g/mg.dak).

Eşitlik 3.16' nin sınır değerleri arasında integrali alınarak lineer forma dönüştürülürse;

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (3.17)$$

eşitliği elde edilir. t' ye karşı $\frac{t}{q_t}$ grafiği çizilirse eğim ve kaymadan k_2 ve q_e hesaplanabilir.

Elovich hız eşitliği: Denklem aşağıdaki gibi ifade edilir (Elovich ve Larinov, 1962).

$$\frac{dq_t}{dt} = \alpha \cdot e^{-\beta \cdot q_t} \quad (3.18)$$

Bu eşitliğin sınır değerleri arasında integrali alındığında ise lineer haldeki Elovich hız eşitliği elde edilmiş olur. Bu durum eşitlik (3.19) da gösterilmiştir.

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln \alpha \beta + \frac{1}{\beta} \ln t \quad (3.19)$$

Burada; α , başlangıç adsorpsiyon hızı (mg/g.dak). β ise yüzey alanının büyüklüğü ve kimyasal adsorpsiyonun aktivasyon enerjisi ile ilişkilendirilmiş sabit bir parametredir (g/mg). $\ln t$ 'ye karşı q_t grafiğinin eğim ve kaymasından bu sabitler bulunabilir.

Partikül içi Difüzyon Modeli: Partikül içi difüzyon modeli (Weber ve Morris. 1963) tarafından geliştirilmiştir. Aşağıdaki gibi ifade edilir.

$$q_t = k_i \cdot t^{1/2} + C \quad (3.20)$$

Buradaki partikül içi difüzyon hız sabiti (mg/(g.dk 0.5)). C adsorbent ile adsorbat arasında oluşan tabakanın kalınlığı hakkında bilgi veren bir sabittir. Hız sabiti k_i q_t 'nin $t^{1/2}$ 'ye karşı çizilen grafiğinin eğiminden hesaplanır. C ise kesişim değerine eşittir. Deneylerden elde edilen veriler grafikler yardımıyla değerlendirilerek adsorpsiyona en uygun izoterm ve adsorpsiyon hızının derecesi bulunur.

Adsorpsiyon prosesinin kinetik eşitliklerden hangisine uyduğu çizilen grafiklerin doğrusallığı yani R^2 ile belirlenir. En yüksek R^2 ye sahip olan grafiğin eşitliği aktif karbon üzerine adsorpsiyon kinetiğinin uyduğu eşitliktir.

3.3.3.2. Adsorpsiyon termodinamiği

Boyar madde adsorpsiyonu için bazı termodinamik parametreler (ΔG^0 , ΔH^0 ve ΔS^0 gibi) aşağıdaki eşitlik kullanılarak belirlendi.

$$\begin{aligned} K_C &= \frac{C_A}{C_S} \\ \Delta G^0 &= -RT \ln K_C \\ \Delta G^0 &= \Delta H^0 - T \Delta S^0 \\ \ln K_C &= \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT} \end{aligned} \quad (3.21)$$

Burada;

K_C : Denge sabiti

C_A : Dengede adsorbe edilen boyarmadde miktarı (mol/L)

C_S : Dengede çözeltide kalan (adsorbe edilmeyen) boyarmadde miktarı (mol/L)

olarak tanımlanır (C_A ve C_S , deneysel veriler kullanılarak bulundu). $\ln K_C$ 'ye karşı $1/T$ grafiği çizilirse eğim ve kaymadan ΔH^0 ve ΔS^0 bulunur.

3.3.3.3. Adsorpsiyon izoterm denklemleri

Adsorpsiyon izotermi sabit sıcaklıkta ve dengede boyar madde konsantrasyonunun bir fonksiyonu olarak boyar adsorpsiyonunu tanımlar. Bu çalışmada aşağıda belirtilen izoterm eşitlikleri boyar madde adsorpsiyonu için uygulanmış ve hangi denklemin en çok uyum sağladığı tespit edilmeye çalışılmıştır. İzoterm denklemlerinin grafiğe geçirilmesi ve korelasyon katsayılarının (R^2) hesaplanması için Excel programı kullanılmıştır.

Sabit sıcaklıkta adsorplanan madde miktarı ile denge basıncı ya da denge konsantrasyonu arasındaki bağıntıya adsorpsiyon izotermi denir. Literatürde çok sayıda adsorpsiyon izotermi vardır. Bu izotermi; Brunauer Emet ve Teller beş sınıfta toplamıştır. Bu izotermi I. tipine kimyasal adsorpsiyonda rastlanır, fiziksel adsorpsiyonda ise her beş tipe de rastlanır (Glasstone ve Lewis, 1970). Çalışmamızda en çok bilinen izotermi Langmuir, Freundlich, Temkin ve Dubinin-Radushkevich izoterm eşitlikleri kullanılmıştır.

Langmuir izotermi: Yüzey düzleminde göç etmeyen adsorbat ile adsorpsiyon enerjileri özdeş olan sınırlı sayıda adsorpsiyon bölgesi içeren bir yüzey üzerine adsorpsiyonun tek tabakalı olduğunu varsayar (Langmuir, 1918). Gazların katı yüzeyinde adsorpsiyonu ile ilgili ilk kantitatif teorik bağıntı Langmuir tarafından önerilmiştir. Langmuir' in bu teorik yaklaşımı şu hususları kabul etmiştir;

- Adsorplanmış olan gaz mono molekülerdir.
- Adsorpsiyon dengesi bir dinamik dengedir, yani bir dt zamanı içinde adsorplanan gazın miktarı, katı yüzeyden ayrılan gazın miktarına eşittir.
- Adsorpsiyon hızı, gazın basıncı ve katının örtülmemiş yüzeyiyle; desorpsiyon hızı da, daha önce bir mono moleküler tabaka tarafından örtülmüş yüzey ile orantılıdır.
- Adsorplanmış moleküller disosiyeye değildir. disosasyon halinde teori genelleştirilebilir.

Langmuir denklemi;

$$q_e = \frac{q_{max} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (3.22)$$

eşitliği ile verilir.

Burada;

q_e (mg/g) : Denge halinde adsorbent tarafından adsorplanan adsorbatın konsantrasyonu

C_e (mg/L) : Denge halinde çözeltideki adsorbatın konsantrasyonu

K_L (L/mg). q_{max} (mg/g) : Langmuir sabitleri

olarak adlandırılır. Bunlardan K_L adsorbatın adsorplanabilirliğini, q_{max} ise adsorbentin tek tabaka kapasitesini tanımlar. Bu sabitlerin değerleri (3.23) eşitliği ile verilen lineer Langmuir izoterminin grafiğinden belirlenir.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{max} K_L} + \frac{C_e}{q_{max}} \quad (3.23)$$

Bunun için C_e ile C_e/q_e arasında grafik çizilir ve bir doğru elde edilir. Doğrunun eğimi ve kaymasından q_{max} ve K_L bulunur.

Langmuir izotermi 1. ve 2. tip izotermi açıklar. ayrıca çözeltilere uygulandığında ise olumlu sonuçlar vermektedir (Panday ve ark., 1985).

Ayrıca Langmuir izoterm verilerinden boyutsuz ayırma faktörü olan R_L bulunabilir. R_L adsorpsiyon sisteminin uygun olup olmadığı ile ilgili deneycinin tahminde bulunmasını sağlar (Ma ve ark., 2012). R_L aşağıdaki eşitlikteki gibi tanımlanır;

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (3.24)$$

Burada;

C_0 (mg/L) : Başlangıç boyarmadde derişimi

K_L (L/mg) : Langmuir izoterm sabiti olarak tanımlanır.

Eşitlikten elde edilen sonuca göre;

$R_L > 1$ ise adsorpsiyon uygun değildir

$R_L = 1$ ise lineerdir

$0 < R_L < 1$ ise adsorpsiyon uygundur

$R_L = 0$ ise adsorpsiyon tersinmezdir.

Freundlich izotermi: Freundlich izotermi heterojen yüzeylerde dengeyi tanımlar ve adsorplanan madde miktarının çözeltideki konsantrasyon ile artmasından dolayı da tek tabaka kapasitesi varsaymaz (Freundlich, 1906).

Freundlich denklemi;

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (3.25)$$

şeklindedir.

Burada; K_F (L/g) ve n (birimsiz) Freundlich sabitleri, sırasıyla adsorbent kapasitesi ve heterojenlik faktörüdür. K_F ve n sabitlerini bulmak için (3.25) eşitliğinin logaritması alınır ve (3.26) eşitliği ile verilen lineer Freundlich izotermi elde edilir.

$$\ln q_e = \ln K_F + 1/n \ln C_e \quad (3.26)$$

$\ln C_e$ ile $\ln q_e$ arasında çizilen grafikten elde edilen doğrunun eğimi $1/n$ ' i ve ordinatı kestiği nokta ise $\ln K_F$ ' yi verir.

Temkin izotermi: Temkin adsorpsiyon izotermi. adsorbat-adsorbat etkileşimlerinin adsorpsiyon üzerindeki dolaylı olan etkilerini ifade eden bir adsorpsiyon izotermidir. Temkin izotermine göre, tabakadaki bütün moleküllerin adsorpsiyon ısısı lineer olarak azalmaktadır. Temkin izotermi genel olarak eşitlik (3.27) de gösterilmiştir (Temkin ve Pyzhev, 1940).

$$q_e = \frac{RT}{b} \ln(A C_e) \quad (3.27)$$

Temkin izoterminin doğrusal hale getirilmiş şekli de eşitlik (3.28) de verilmiştir.

$$q_e = \frac{RT}{b} \ln A + \frac{RT}{b} \ln C_e \quad (3.28)$$

Burada RT/b yerine B yazılır ve A ile B sabitleri ve $\ln C_e$ ' ye karşı q_e ' nin grafiğinden bulunur.

Burada;

R : Gaz sabiti ($J \text{ mol}^{-1} K^{-1}$)

T : Ortamın sıcaklığıdır (K)

Dubinin-Radushkevich izotermi: Dubinin-Radushkevich adsorpsiyon izotermi, yüksek derecede dikdörtgensel izoterm veren sistemleri analiz etmek için önerilmiş bir adsorpsiyon izotermidir (Dubinin ve Radushkevich, 1947). Bu izoterm;

$$q_e = q_m e^{-B_D \varepsilon^2} \quad (3.29)$$

eşitliği ile ifade edilir ve bu bağıntının lineer şekli eşitlik (3.30) ile verilir.

$$\ln q_e = \ln q_m - B_D \varepsilon^2 \quad (3.30)$$

Burada. q_m (mg/g) Dubinin-Radushkevich tek tabaka kapasitesi. B_D (mg^2/J^2) adsorpsiyon enerjisi ile ilgili sabit ve ε ise denge konsantrasyonu ile ilişkilendirilen poloni potansiyelidir (Hasany ve Chaudhary, 1996) ve aşağıdaki eşitlikle tanımlanır.

$$\varepsilon = R T \ln \left(\frac{1}{C_e} + 1 \right) \quad (3.31)$$

Burada; R gaz sabiti (J/mol K). T sıcaklık (K) olarak tanımlanır. ε^2 ye karşı $\ln q_e$ grafiğinden q_m ve B_D hesaplanabilir.

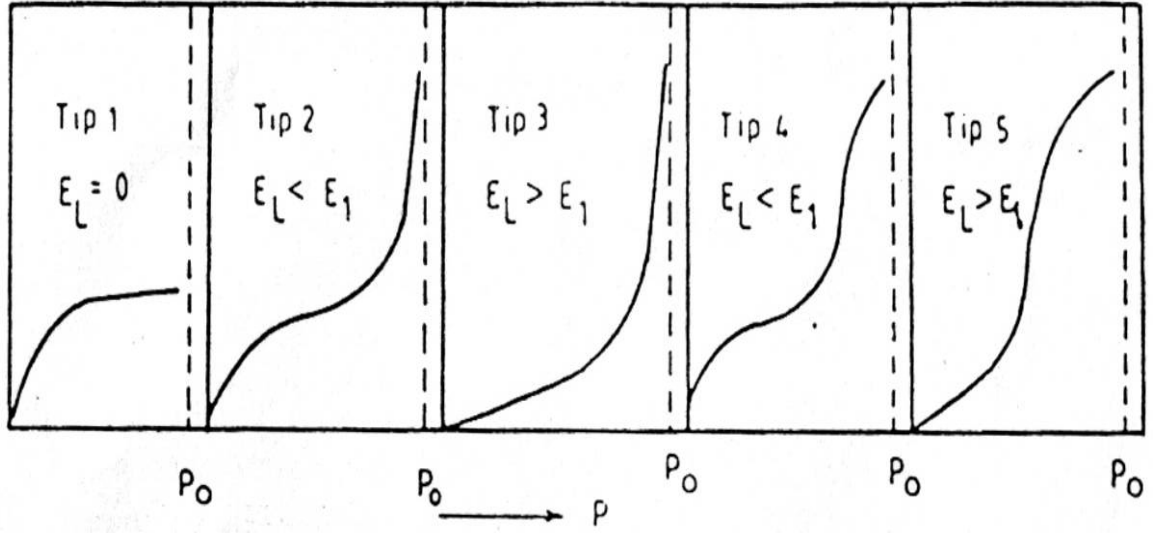
B_D (mg^2/J^2) sabiti adsorpsiyon enerjisini (E) bulmamızda yardımcı olur. Adsorpsiyon enerjisi adsorpsiyon mekanizmasının fiziksel ya da kimyasal karakterli olduğu hakkında bilgi verir. E değeri aşağıdaki eşitlikle hesaplanabilir.

$$E = \frac{1}{\sqrt{2B_D}} \quad (3.32)$$

E'nin değeri 8–16 kJ/mol arasında ise adsorpsiyon mekanizması kimyasal iyon değişimidir. Bu değer 8 kJ/mol'den küçükse adsorpsiyon prosesi fizikseldir (Tunalı ve ark., 2006).

Brunauer. Emmett ve Teller (BET) izotermi: Fiziksel adsorpsiyon genellikle çok tabakalı olur. Adsorplayıcının yüzeyi ile adsorplananın molekülleri arasındaki etkileşmeye bağlı olarak Şekil 3.16'da görüldüğü gibi beş çeşit adsorpsiyon izotermine rastlanmaktadır (Brunauer ve ark., 1938).

Burada; E_1 birinci tabaka için adsorpsiyon ısısı, E_L adsorplananın yoğunlaşma ısısını, P_0 ise adsorplananın doymuş buhar basıncını göstermektedir.



Şekil 3.15. Adsorpsiyon izoterm tipleri.

Tip 1 izotermi tek tabakalı fiziksel veya kimyasal adsorpsiyonu göstermektedir. Yoğunlaşma ısı sıfırdır. Adsorplanan miktar, basınçla orantılı olarak hızla artmakta ve doygunluk basıncında sabit bir değere ulaşmaktadır. Bu izoterm Langmuir denklemine uymaktadır.

Tip 2 izotermi çok tabakalı fiziksel adsorpsiyonu göstermektedir ve sık sık rastlanılan bir izotermdir. Böyle izotermelerde birinci dönüm noktası yüzeyin tek tabaka halinde adsorplandığını gösterir. Birinci tabakanın adsorpsiyon ısı, yoğunlaşma ısından büyüktür. İkinci, üçüncü ve daha sonraki tabakalar için adsorpsiyon ısı, yoğunlaşma ısına eşittir.

Tip 3 izotermde birinci tabakanın adsorpsiyon ısı yoğunlaşma ısından azdır. Yani adsorplananla adsorplayıcı arasındaki kuvvet çok azdır, çok az rastlanan bir izotermdir.

Tip 4 izotermi gözenekli katılarda kılcal yoğunlaşmayı gösterir. En büyük adsorpsiyon sınırına toplam gözenekler dolduğunda ulaşılır.

Tip 5 izotermi de Tip 3'deki gibi adsorpsiyon ısı birinci tabakada çok küçüktür. Düşük basınçlarda adsorplanan miktar çok azdır (Adam, 1941).

Fiziksel adsorpsiyonda etkin olan kuvvetlerin yoğunlaşmada etkin olan kuvvetlerle aynı (Van der Waals kuvvetleri) olması nedeniyle fiziksel adsorpsiyonun çok tabakalı olması doğaldır. Birinci tabakada açığa çıkan ısı (E_L) yoğunlaşma ısına eşittir. Onun için birinci tabakadan sonra gelen adsorpsiyon tabakalarında moleküllerin

davranışları sıvılardakinin aynı olmalıdır. Belli bir tabakada yerleşmiş moleküller arasında herhangi bir etkileşme yoktur. Yüzeyle direkt etkileştiği için birinci tabakadaki moleküllerin enerjisi diğer tabakalarındakinden farklıdır. İşte bütün bunları dikkate alarak yukarıdaki izotermi açıklayabilecek bir denklem Brunauer Emmett ve Teller tarafından türetilmiştir (Grim, 1968). B.E.T denklemi;

$$P/V.(P_o-P) = 1/(V_m.C) + (C-1)/(V_m.C).P/P_o \quad (3.33)$$

şeklinde verilmektedir.

Burada;

V_m : tek tabaka kapasitesi (yüzey monomoleküler kaplandığında tutulan gazın N.Ş.A. hacmi);

V : adsorplanan gazın N.Ş.A' daki hacmi;

P/P_o : bağıl basınç (denge basıncının doymuş basınca oranı).

$C = \exp(\Delta H/RT)$ veya $c = \exp(E_1 - E_2/RT)$ g = Entropi faktörünü göstermektedir.

denkleminde P/P_o bağıl basıncına karşı $P/V(P_o-P)$ değerleri grafiğe geçirilirse bir doğru elde edilir. Doğrunun eğiminden $(C-1)/V_m.C$ ve kaymadan da $1/V_m.C$ değerleri bulunur. Bulunan bu iki denklemin çözümünden V_m ve C değerleri bulunmuş olur. Adsorplayıcı üzerinde belli sayıda tabaka oluşmuşsa şu denklem geçerli olur.

$$V = (V_m.C.x/1-x).(1-(n+1).x^n + n.x^{n+1}) / (1+(C-1).x-C.x^{n+1}) \quad (3.34)$$

Burada $x = P/P_o$ dur. n ise birbirine paralel olduğu kabul edilen yüzeylere sahip olan kapillerin yüzeylerinde oluşan maksimum tabaka sayısıdır.

$n=1$ için denklemi.

$P/V = (P_o/V_m.C) + (1/V_m).P$ denklemine dönüşür ki bu da daha önce gördüğümüz Langmuir denklemidir.

Çok tabakalı adsorpsiyon genellikle adsorplananın kaynama noktasına yakın olan sıcaklıklarda meydana gelir bağıntısı $0.05 < P/P_o < 0.35$ aralığında uygun sonuçlar vermektedir. Bir adsorpsiyonda $C < 2$ ise adsorplananın yoğunlaşma ısısı. adsorpsiyon ısısından büyüktür. Böyle adsorpsiyon izotermi Tip 3 ve Tip 5'dir. > 2 ise o zaman adsorplanan. adsorplayan arasındaki çekim kuvvetleri adsorplananın molekülleri arasındaki çekim kuvvetinden büyüktür. Tip 2 bu tür adsorpsiyon izotermi göstermektedir.

BET denklemi çözümler için aşağıdaki şekilde ifade edilmektedir;

$$q_e = \frac{kC_e q_m}{(C_0 - C_e)[1 + (k-1)C_e / C_0]} \quad (3.35)$$

Burada;

k: Çözelti ve adsorplayıcı yüzeyi arasındaki enerji etkileşimini ifade eden sabit

C_e : Adsorplanan maddenin çözeltideki denge konsantrasyonu (mol/L)

q_m : Tek tabaka kapasitesi (mol/g)

C_0 : Çözeltideki adsorplanan maddenin doygunluk konsantrasyonu (mol/L)

q_e : Denge de adsorplayıcı yüzeyinde tutunan madde miktarı (mol/g)

$k = \exp(\Delta H/RT)$ veya $k = \exp(E_1 - E_L)/RT$

q: entropi faktörü. E_1 : adsorpsiyon ısı ve E_L : yoğunlaşma ısıdır.

Denklem lineer formda yeniden düzenlenirse;

$$\frac{C_e}{[(C_0 - C_e)q_e]} = \frac{1}{kq_m} + \frac{k-1}{kq_m} \cdot \frac{C_e}{C_0} \quad (3.36)$$

şeklini alır. Buradan hareketle $C_e/C_0 - C_e/[(C_0 - C_e)q_e]$ grafiği çizildiğinde eğimi $(k-1)/kq_m$ olan ve kesim noktası $1/kq_m$ olan bir doğru elde edilir.

Bir adsorpsiyonun hangi izotermle daha iyi açıklandığının bulunması için deneysel olarak elde edilen veriler tüm izoterm denklemlerine uygulanıp grafiğe dökülür. Verilerin doğrusal bir grafik oluşturduğu (korelasyon katsayısının uygun değerde olduğu) izoterm çeşidi o adsorpsiyon için en uygun olanıdır. Ama bir veya daha fazla izoterm de uygun olabilmektedir.

Diğer adsorpsiyon izoterm denklemlerine de kısaca değinecek olursak;

Fowler Denklemi : Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonlar için türetilen bu eşitlik;

$$b.P = (\theta/1-\theta) \cdot \exp(2.\theta.W/kT) \quad (3.37)$$

şeklinde verilmektedir. Burada P denge basıncını, θ örtülü yüzey kesrini, k Boltzmann sabitini, T sıcaklığı, b bir sabiti, W ise adsorplanan madde molekülleri arasındaki etkileşmelere bağlı bir niceliği göstermektedir.

Harkins – Jura Denklemi : Termodinamik yoldan türetilen bu eşitlik, grafiği bir doğru vermek üzere;

$$\log(P/P_0) = B - c/V^2 \quad (3.38)$$

şeklinde yazılabilmektedir. Denklemdaki B ve c sabitleri sırayla; bu eşitliğe göre çizilen doğrunun eğim ve kaymasından bulunmaktadır. Azot adsorpsiyonu için; $A/m^2 \cdot g^{-1} = 4.06 \cdot c^{1/2}$ eşitliğinden yüzey alanına geçilebilmektedir.

Sylgin – Frumkin Denklemi : Rus kimyacılar tarafından a ve f birer sabit olmak üzere;

$$\theta = n / n_m = (1/f) \ln ac \quad (3.39)$$

şeklinde türetilmiştir. Çözeltilerden adsorpsiyon için türetilen denklemden derişim yerine basınç alınarak gaz fazından adsorpsiyon içinde kullanılabilir.

Polonyi Denklemi : Adsorplanan fazın sıvı özelliğinde olduğunu ve bu sıvının buhar basıncının aynı sıcaklıktaki yığın sıvının buhar basıncına eşit olduğu ileri sürülen denklemdir.

$$\varepsilon \equiv w = \Delta G = RT \ln(p^0/p) \quad (3.40)$$

şeklinde gösterilmiştir.

Kiselev Denklemi : Bu denkleme göre en küçük mezogözenek içinden itibaren kılcal yoğunlaşma başlamadan önce tüm mezogözeneklerin yüzeyleri çok tabakalı olarak kaplanmaktadır. Sabit sıcaklık ve sabit basınçta buhar basıncı p^0 olan yığın sıvıdan buhar basıncı p olan kılcal sıvıya d_n mol madde aktarımı için iki farklı şekilde yazılan serbest entalpi değişimi birbirine eşitlendikten sonra ele geçen diferansiyel denkleminin belirli integrali alınarak;

$$d_g = d_n RT \ln(p/p^0) = \sigma dA_k \quad (3.41)$$

şeklinde ifade edilir.

De Boer – Lippens (BL) Denklemi : Bu denkleme göre; tabaka kalınlığı, adsorplana madde miktarı, tek tabaka kapasitesi, özgül yüzey alanı ve bağıl denge basıncı birbirine bağlanmaktadır. Sıvı azotun molar hacmi $V_s = 34.65 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ olduğuna göre adsorplanan madde miktarı;

$$n = v/22400 = V_s / 34.65 \quad (3.42)$$

eşitliği ile ifade edilir.

Hill Denklemi : Polimerler gibi moleküler yüzeylere sahip maddelerin gaz yada buhar fazından adsorpsiyonu için türetilen Hill Denklemi aşağıdaki gibi verilmiştir;

$$\log(qe/(qs-qe)) = n_H \log(C_e) - \log(K_D) \quad (3.43)$$

Denkleme göre $\log(qe/(qs-qe))$ ile $\log C_e$ grafiğe geçilir.

Flory – Huggins Denklemi :

$$\log(\theta/C) = \log(K_{FH}) + n_{FH} \log(1-\theta) \quad (3.44)$$

Denkleme göre $\log (\theta/C)$ ile $\log (1-\theta)$ grafiğe geçirilir.

Redlich – Peterson Denklemi :

$$\ln((K_R C_e)/q_e - 1) = g \ln(C_e) + \ln(a_e) \quad (3.45)$$

Denkleme göre $\ln((K_R C_e)/q_e - 1)$ ile $\ln(C_e)$ grafiğe geçilir.

Sips Denklemi :

$$\beta_s \ln(C_e) = -\ln(K_s/q_e) + \ln(a_s) \quad (3.46)$$

Denkleme göre $\ln(K_s/q_e)$ ile $\ln(C_e)$ grafiğe geçilir.

3.3.4. Adsorpsiyon esasları (temelleri)

3.3.4.1. Yüzey etkileşimleri

Yüzey veya ara yüzeydeki adsorpsiyon çoğunlukla, adsorplanan ve yüzeydeki atom, iyon veya moleküller arasındaki bağ kuvvetlerinin bir sonucudur. Adsorpsiyonun derecesi, adsorplananın çözelti fazına bağlı olan belirli bazı özellikleriyle (özellikle yüzey gerilimi ve çözünürlük) ile ilgilidir. Örneğin, birçok organik bileşik suyun yüzey gerilimini etkili bir biçimde düşürebilmekte ve pek çok bileşiğin sulu sistemlerinin enerji dengelikleri, katı-sıvı ve gaz-sıvı ara yüzeylerindeki ayırimda oluşmaktadır. Adsorpsiyonun boyutu, bileşiğin çözücü fazındaki çözünmezliği veya çözünmeye karşı gösterdiği dirençten etkilenmektedir. Kullanılan çözücüye bağlı olarak maddenin çözünmezliği önemlidir ve bu çözücü tarafından adsorplanan maddenin diğer fazlarla arayüzeydeki adsorplanmaya eğilimi çok önemlidir olmaktadır.

Bileşik ve içinde çözündüğü çözücü arasındaki bağların adsorpsiyon işleminden önce kırılması da söz konusu olabilmektedir. Sonuçta, bileşiğin çözünürlüğü, bağların zayıf-kuvvetli olmasını ve adsorpsiyonun derecesini etkileyen parametreler arasındadır. (Walter, 1985)

3.3.4.2. Adsorplanan çözücü özellikleri

Bir çözücü-adsorplanan-adsorban sistemi için, çözeltiden bir katıya adsorpsiyon, bir veya her iki karakteristik özelliğin bir sonucu olarak meydana gelmektedir. Esas itici güç, adsorplananın çözünmezlik karakteristiği veya adsorplananın adsorban yüzeyiyle

olan yakınlığı ile ilgili olabilmektedir. Adsorplanan için, konsantrasyon, molekül kütlesi, molekül boyutu, molekül yapısı, moleküler polaritesi, konfigürasyonu ve temel yapısı adsorpsiyonu etkileyen parametrelerdir (Walter, 1985). Adsorbanın gözenek büyüklüğüne en uygun büyüklükte olan molekül daha iyi adsorbe olacaktır.

Genel olarak, bir bileşiğin çözücüdeki adsorpsiyonun derecesi ile bu bileşiğin aynı çözücüdeki çözünürlüğü arasında ters orantılı bir ilişki söz konusu olmaktadır. Örneğin, molekül boyutu veya kütlesinin artmasıyla beraber, organik bileşiklerin belirli bir kimyasal ortamda sudaki çözünürlüğü azalmaktadır. Çünkü bileşiğin karbon atom sayısı artarken hidrokarbon özelliği artmıştır. Böylelikle, sulu çözeltilerdeki adsorpsiyon homolog bir seri şeklinde artmaktadır. Çünkü büyük hidrofobik (suyu iten) moleküllerin sudan uzaklaşması artan sayıda su (H_2O) bağlarının oluşumuna yol açar.

Hızın moleküler boyuta bağlılığı ancak belirli bir kimyasal sınıf içinde veya bir homolog seri içinde genelleştirilebilmektedir. Bir kimyasal sınıfın büyük molekülleri adsorpsiyon için daha yüksek enerji veya itici güç içermekte ise, diğer bir kimyasal sınıfın küçük moleküllerinden daha hızlı adsorplayabilmektedir. Çoğu organik bileşikler iyoniktir. Yağ asitleri, fenoller, aminler ve çeşitli pestisitler uygun pH şartlarında sudan iyonize olan maddelerden bir kaçıdır. Genellikle bileşiklerin belirli fiziksel ve kimyasal özellikleri iyonizasyonu değiştirmekte ve bu durum adsorplama yeteneğini etkileyebilmektedir. Amfoter bileşiklerle ilgili çoğu incelemeler göstermektedir ki; adsorplanan bileşikler yapısal olarak basit ve elektrostatik veya değişim reaksiyonları önemli olmadığı sürece, su gibi polar çözünenlerden adsorpsiyon, doğal türlerin karşısındaki iyonik formlardan daha büyük olmaktadır. Bileşikler karmaşık bir yapı halini aldıkça iyonizasyonun etkisi azalmaktadır.

Polar bir çözünen polar bir adsorbanla, apolar bir çözücü içinden sağlam bir şekilde adsorplanmaktadır. Diğer taraftan tersi olduğunda, polar bir çözücü apolar bir adsorban tercih etmektedir. Organik bileşiklerin polaritesi molekül içindeki yük ayrımının bir fonksiyonudur. Herhangi bir asimetric bileşik daha çok veya daha az polar olabilir fakat çok çeşitli tipteki fonksiyonel gruplar yüksek polariteli bileşikler üretmeye yatkın olmaktadır. Bunun örnekleri hidroksil, karboksil, nitro, nitril, karbonil, sülfon ve amin gruplarıdır. Ethanol (C_2H_5OH) polardır, hidroksil grubu negatif iken buna karşılık etil grubu pozitifdir. Örneğin sudaki çözünme, suyun pozitif hidrojen atomları ile çözünenin negatif grubu arasında hidrojen bağı oluşumu içerirken, suyun oksijen

tarafında tersi söz konusu olmaktadır. Böylece, suyun çözünürlüğünün artan polariteyle beraber artması beklenmektedir (Walter,1985).

3.3.4.3. Sistem özellikleri

Adsorpsiyon reaksiyonları genellikle ekzotermiktir. Verilen bir sistemdeki adsorpsiyon kapasitesi veya denge boyutunun genellikle azalan sıcaklıkla beraber arttığı görülmektedir. Diğer taraftan genellikle adsorpsiyon kinetiği difüzyonla kütle aktarımı ile kontrol edildiğinden sıcaklığın artmasıyla dengeye ulaşma hızı çoğunlukla artmaktadır.

Hidrojen ve hidroksit iyonları sulu faz uygulamalarında sıkça kullanılan adsorbanlarla etkileşim halinde olduğundan diğer iyonların adsorpsiyonu çözelti pH'sından etkilenebilmektedir. pH bileşiklerin iyonizasyon derecesini yöneterek adsorpsiyonun büyüklüğünü de etkilemektedir. Doğal türler (asetik asit, fenol molekülleri v.b.) iyonik formlara göre (asetat iyonları, fenolat iyonları v.b.) sulu fazda daha güçlü adsorplamaya eğilimli olmaktadır.

Adsorplanan karışımın bileşikleri hepsi birlikte adsorpsiyonu geliştirebilir, bağımsız olarak davranabilir veya biri diğerini engelleyebilir. Adsorplananların benzerlikleri büyüklüğün derecesiyle değişmezse ve aralarında adsorpsiyonu geliştiren belirli etkileşimler yoksa adsorpsiyon kapasitesi ve hızında düşüş beklenebilmektedir. Çünkü genellikle birden çok bileşiğin adsorpsiyonu her biri için var olan yüzey aktif bölgelerinin sayısını düşürmektedir (Walter, 1985). Çok bileşenli çözeltiler içerisinde bulunan madde, saf olarak bulunduğu çözeltideki durumuna göre daha az adsorbe olmaktadır. Bunun nedeni aynı çözücüde birlikte bulunduğu diğer maddelerle olan adsorbe olma rekabeti olmaktadır (Sawyer ve McCarty, 2003).

Gözenekli adsorbanlardaki difüzyon kontrollü adsorpsiyon hızıyla ilgili olarak, adsorplananın karışım halinde olduğu sistemlerdeki çok yavaş difüzlenen türler daha hızlı difüzlenenlerin tutunma hızını bastırabilmektedir (Walter, 1985).

3.3.4.4. Adsorban özellikleri

Metaller ve plastikler de dâhil olmak üzere bir kristal yapıya sahip olsun veya olmasın tüm katılar az ya da çok adsorplama yeteneğine sahiptirler. Adsorplama gücü yüksek olan doğal katılara kömürler, zeolitler, çeşitli metal filizleri, yapay katılara ise aktif kömür, yapay zeolitler, silika jeller, metal oksitler, katalizörler örnek verilebilir (Türk ve Tay, 2005). Adsorbanların performans özellikleri büyük ölçüde iç partiküllerin özellikleriyle ilgilidir. Genellikle, yüzey alanı ve por boyutuna bağlı olarak alan dağılımı adsorpsiyon kapasitesini belirleyici temel unsurlardır. Partikül yüzey alanının yapısı adsorpsiyon etkileşim türlerini etkileyen en önemli unsurdur (Walter, 1985). Adsorplama gücü yüksek olan katılar deniz süngerini andıran gözenekli bir yapıya sahiptirler. Katıların içinde ve yüzeyinde bulunan boşluk, oyuk, kanal ve çatlaklara genel olarak gözenek denir. Gözenek büyüklüğü 2 nm'den küçük olanlara mikro gözenek (mikropor). 2 nm ile 50 nm arasında olanlara mezogözenek (mezopor) ve 50 nm'den büyük olanlara ise makro gözenek (makropor) denir. Adsorpsiyonda, bir adsorbanın adsorplama kapasitesi o adsorbanın etkinliği konusunda önemli bir gösterge olmaktadır. Bir gram adsorban yüzeyinin moleküllerce tek tabaka olarak yani monomoleküler olarak kaplanabilmesi için gerekli madde miktarına tek tabaka kapasitesi denir ve genellikle n_m / mol g⁻¹ ya da v_m / cm³g⁻¹ birimi cinsinden verilmektedir. Bu tabakanın alanı adsorbanın bir gramının sahip olduğu alana eşit olarak alınmaktadır. Adsorplanan bir molekülün kapladığı alan a ile gösterilirse tek tabakanın ve dolayısıyla bir gram adsorbanın sahip olduğu yüzey alanı (A).

$$A = n \cdot L \cdot a \quad (3.47)$$

Bağıntısından bulunmaktadır. Burada n , adsorplanan maddenin mol sayısı, L , Avagadro sabitidir ve bulunan A değerine özgül yüzey alanı denir. Molekül alanları literatürden bulunabildiği gibi kinetik gaz kuramından türetilen bağıntılardan da hesaplanabilmektedir. Örneğin, bir azot molekülünün kapladığı alan;

$$a = 1.096 (M/\rho L)^{2/3} \quad (3.48)$$

bağıntısı kullanılarak bulunabilmektedir. Buradaki M , azot gazının mol kütlelerini, L , Avagadro sabitini, P azot molekülünün yoğunluğunu göstermektedir. Adsorbanın örtülü yüzey kesri olarak çıplak yüzey kesri ($1-\theta$) olmaktadır. Yüzey tek tabaka ile

kaplandığında $\theta = 1$ olmaktadır. Buradaki n (mol g^{-1}) bir gram adsorbana tutunan madenin molar miktarı ve v ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$) normal koşullarda indirgenmiş hacimdir.

$$\theta = n/n_m = v/v_m \quad (3.49)$$

Çok tabakalı adsorpsiyondaki tabaka sayısı yaklaşık olarak n/n_m oranından, bir tabakanın kalınlığı yaklaşık olarak σ çarpışma çapına eşit olduğu varsayılarak adsorpsiyon tabakalarının toplam kalınlığı (t) Eşitlik 3.49'dan bulunmaktadır.

$$t = (n/n_m)\sigma \quad (3.50)$$

Su, silikat üzerine kuvvetle adsorplanmakta çünkü su molekülleri silisyum atomlarının koordinasyon tabakasına girerek aynı zamanda yüzeydeki oksijen atomları ile hidrojen bağları yapabilmektedir. Aktif kömür, benzeni ve aromatik hidrokarbonları ve diğer organik buharları, suyu adsorpladığından çok daha büyük bir kuvvetle adsorplayabilmektedir. Genel olarak, birçok -OH grubu içeren polar mineral adsorplayıcılar, nişasta, selüloz gibi organik maddeler, su vepolar buharları tercihen adsorpladıkları halde, aktif kömür gibi polar olmayan adsorplayıcılar organik buharları daha kuvvetli adsorplamaktadırlar. Kaynama noktası yüksek olan bir sıvı buharının molekülleri. kaynam anoktası daha düşük olan bir sıvı buharının moleküllerinden daha büyük moleküller arası çekim kuvvetlerine sahiptir. Dolayısıyla kaynama noktası büyüdükçe adsorpsiyon da artmaktadır. Bu durum, gözenekleri buhar moleküllerini alacak kadar büyük olan bütün adsorplayıcılar için geçerli olmaktadır (Türk ve Tay, 2005). Ticari uygulamalar için iyi bir adsorban şu özelliklere sahip olmalıdır (Seader, 1998);

1. Çok iyi ayrımlar için yüksek seçicilik
2. Minimum adsorban kullanımı
3. Hızlı bir tutunma için elverişli kinetik ve taşınım özellikleri
4. Adsorban miktarı ve özelliklerinin korunması amacıyla temas edilen akışkan içinde oldukça düşük çözünürlük içeren kimyasal ve ısıl dayanıklılık
5. Kırılma ve aşınmanın önlenmesi için katılık ve mekanik dayanıklılık
6. Tankların kolay dolumu ve boşaltılmasının sağlanması için serbest-akış eğilimli olmak
7. Uzun bir ömür için kirlenmeye karşı yüksek direnç
8. İstenmeyen kimyasal reaksiyonlara teşviğe meyilli olmamak
9. Görünür miktarda zor tutunan ve desorbe olan yüksek molekül ağırlıklı bileşik içeren

ticari hammadde stoklarıyla kullanıldığı durumda. rejenere edilme kapasitesi
10. Mümkün olabildiğince düşük ücrete sahip olmak

3.3.5. Adsorbanlar

3.3.5.1. Doğal adsorbanlar

Killer, zeolitler v.b gibi doğal adsorbanlar doğada oldukça bol bulunurlar. Bu adsorbanların adsorplama kapasiteleri kimyasal ve fiziksel özelliklerine göre değişiklik göstermekte olup adsorban olarak kullanımı ekonomik açıdanda oldukça yaygındır. Biyokütle doğrudan adsorban olarak kullanıldığı zaman bunlar biyosorbent-biyo adsorben vb şeklinde adlandırılmaktadır.

Çizelge 3.8. Bazı doğal adsorbanlar

Ceviz kabuğu	Fındık kabuğu	Fıstık kabuğu
Badem kabuğu	Kayısı çekirdeği kabuğu	Şeftali çekirdeği kabuğu
Ağaç kabukları	Arpa sapı	Buğday sapı
Çavdar sapı	Talaşlar	Ağaç yaprakları
Çay artıkları	Kömürler	Killer
Zeolitler	Metal filizleri	Petrol ve hayvan orijinli maddeler

Killer: Genel olarak belirli bir kristal yapıya sahip, doğal, toprağımsı, ince taneli, belirli miktarda su katıldığı zaman plastikliği artan malzemelerdir. Kil mineralleri esas itibariye alüminyum hidrosilikatlardır. Bazı kil minerallerinde alüminyumun yerini tamamen veya kısmen Fe veya Mg almaktadır. Alkali mineraller veya alkali metaller, kil minerallerinin temel bileşimi olarak bilinmektedirler. Bazı killer tek bir kil mineralinden fakat çoğu birkaç mineralin karışımından oluşmaktadır. Killer içinde kil minerallerine ek olarak kuvars, kalsit, feldspat ve pirit gibi mineraller “kil olmayan malzeme” olarak

bulunmaktadır. Ayrıca birçok kil malzemeleri, organik maddeleri ve suda çözünebilen tuzları içermektedir.

Kil partiküllerinin çapı ortalama 100 nm. kalınlığı ise sadece 1 nm dolaylarındadır. Bu değerler çok büyük bir yüzey alanı oluşturmakta ve böylece adsorpsiyon için kullanımı çok büyük bir önem kazanmaktadır. Ayrıca kil mineralleri kolayca ve bol miktarda doğada bulunmaktadır. Bu kil mineralleri doğal olabildiği gibi bazen de sentetik olarak elde edilebilmekte ve ticari olarak pazarlanmaktadır.

Kil minerallerinin uygulama alanlarındaki çeşitlilik sürekli olarak artmaktadır. Bunun nedeni kil ve kil minerallerinin ilginç fizikokimyasal özellikleri (yüksek yüzey alanı, yüksek katyon değişim kapasitesi) ve kolay modifiye edilebilmeleridir. Killerin şişme davranışları, adsorpsiyon özellikleri, kolloidal ve reolojik şekilleri kullanım alanına göre ayarlanabilmektedir (Özcan, 2005).

Zeolitler: Alkali ve toprak alkali elementlerin kristal yapıya sahip sulu alüminyum silikatlarıdır. Zeolitlerin mikro gözenekleri sentez edildiklerinde kristal suyu ile dolu durumdadır. Zeolitler ısıtıldıklarında bu su buharlaştırılarak yapıdan uzaklaştırılır ve bu olay diğer bazı sulu minerallerde olduğu gibi kristal yapının bozulmasına neden olmamaktadır.

Buharlaştırmadan suyun kristal yapısında bıraktığı boşluklar bu boşluklara sığabilecek büyüklükte olan gaz yada sıvı molekülleri ile doldurulabilmektedir. Zeolitler tekdüze bir pencere yapısına sahip olduklarından bir gaz karışımı içinde sadece bu pencereden geçebilecek büyüklükte moleküller adsorplanmakta, daha büyük boyutlu moleküller zeolit dışında kalmaktadır. Zeolitlere, molekülleri büyüklüklerine göre ayırma özeliğinden dolayı “molekül elekleri” adı verilmektedir. Zeolitler tek düze bir gözenek yapısına sahip olmaları ile genel olarak gözenek yapıları bir dağılım gösteren diğer adsorbanlardan ayrılmaktadır.

Zeolitler, ayrıca polar ya da polarize olabilen moleküllere daha fazla ilgi göstermektedir. Bu özelliğin temelinde kristal yapısının anyonik niteliği ve bu yapının elektrik yükünü dengeleyen katyonların neden olduğu elektrostatik alan vardır. Zeolitlerde adsorplama olayını bir yüze tutunma olarak değil bir boşluğu doldurma olarak düşünmek daha doğru olmaktadır. Çünkü zeolit kristali dış yüzeyine tutunan molekül miktarı, kristal yapısının içine giren ve bu boşlukları dolduran molekül miktarının genellikle yüzde biri kadar olmaktadır. Zeolitlerin en önemli özelliklerinden biri düşük kısmi

basınçlarda bile bazı maddeler için gösterdiği yüksek adsorplama kapasitesidir. Zeolitlerin adsorban olarak önemli bir diğer özelliği de adsorplama kapasitelerinin diğer adsorbanlara oranla sıcaklıkla daha az değişmesi ve yüksek sıcaklıklarda bile önemli adsorplama kapasitelerine sahip olmasıdır.

Aktif Karbon: Çok çeşitli maddeleri verimli adsorplama yeteneğinden dolayı en çok kullanılan poroz adsorbanlardan biridir (Walter, 1985). Aktif karbon adsorpsiyon teknolojisi, kirleticilerin klasik arıtma yöntemleriyle (mekanik + kimyasal + biyolojik) giderilemediği durumlarda, özellikle biyolojik arıtma ünitelerinde ayrışamaz nitelikteki maddelerin uzaklaştırılmasında kullanılır.

Atık su arıtımında uygulanan adsorpsiyon teknolojisinde esas olan husus, aktif yüzey alanı büyük, rejenere edilebilen ve basınçla dejenere olmayan, ayrıca ekonomik değeri bulunmayan adsorbanların kullanılmasıdır. Aktif karbon, kabuk orijinli (ceviz, fındık ve badem kabuğu), ağaç orijinli, petrol orijinli ve hayvan orijinli (hayvan kemiği) gibi karbon içerikli maddelerden üretilebilmektedir. Aktif karbon tüm arıtım teknolojilerinde koku, tat ve renk gideriminde, içme sularının arıtımında, evsel ve endüstriyel atık suların arıtımında çok kolaylıkla kullanılabilir.

Aktif karbon, bünyesinde yüzey hidroksil gruplarını (C-O-) ve levis bazları olarak adlandırılan (C-OH-) bileşiklerini ihtiva etmektedir. Bu gruplar ortamın pH' sına bağlı olarak hareket etmektedirler. pH değiştiğinde aktif karbon yüzeyinde kompleks teşkil eden madde türleri de değişmektedir. Bu nedenle ortamın pH' sı adsorplama proseslerinde ana etken olarak göze çarpmaktadır. Aktif karbonun fiziksel özelliklerinin en önemli parametresi çok büyük yüzey alanına sahip olmasıdır. Aktif karbonun yüzey alanı yaklaşık olarak 1000 m²/g'dır. Materyal partiküllerinin veya granüllerin küçük geometrik alanlarını da ihtiva eden toplam alan, iç yüzey porlarının oluşmasıyla meydana gelmektedir (Kestioğlu, 1989).

Aktif karbonun pahalı olması ve geri kazanımının fazladan maliyet getirmesi gibi dezavantajları olmasına karşın, geniş yüzey alanı, mikrogözenekli yapısı, yüksek adsorpsiyon kapasitesi ve yüzey reaktivitesi bu adsorbanı adsorpsiyon çalışmalarında cazip kılmaktadır.

3.3.5.2. Modifiye edilen adsorbanlar

Adsorbanların adsorplama kapasitelerini arttırmak için yüzeyleri belli işlemlere tabii tutulmak kaydıyla modifiye edilebilmektedir.

Çizelge 3.9. Modifiye edilen adsorbanlar

Aktif kömürler	Yapay zeolitler	Silikajeller
Metal oksitleri	Katalizörler	Bazı özel seramikler
Diatomitler	Alüminyum silikatlar	

Modifiye Edilen Killer: Kil mineralleri. kolloidal boyutlu doğal veya sentetik malzemelerdir. Killer, tabakaya benzer yapılarından dolayı büyük bir yüzey alanına sahiptir ve killerin modifikasyon ile adsorpsiyon özelliği önemli ölçüde artmaktadır. Ayrıca, doğal killer apolar ve iyonik olmayan organik bileşikler için etkili adsorbanlar değildir. Killerin modifikasyonu için kullanılan bileşiklerden en yaygın olanları; tetrametil amonyum. hekzadesiltrimetil amonyum. dodesiltrimetil amonyum. benziltrimetil amonyum ve tetrametilfenil amonyumdur.

Kil minerallerini modifiye etmek için değişik yollar vardır. Bunlar;

- Adsorpsiyon
- İnorganik katyonlar ve katyonik komplekslerle iyon değişimi
- Organik katyonlarla iyon değişimi
- İnorganik ve organik anyonların birleşmesi
- Organik bileşiklerin aşılınması
- Asitler ile reaksiyon, değişik poli (hidroksimetal) katyonlar ile işlemler
- Partikül içi polimerizasyon
- Dehidroksilleme ve kalsinasyon
- Kil minerallerinin işlenmesi, lipofilizasyon, ultrasound ve plazma gibi fiziksel işlemlerdir

Temel olarak modifikasyon reaksiyonları iç tabaka katyonlarının (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} vb.) spesifik türler ile yer değiştirmesiyle gerçekleşmektedir (Özcan, 2005).

Kompleks karbon-mineral adsorbanlar: Karbon-mineral türü adsorbanlar, mineral ve karbonlu bileşenlerini içeren yeni bir tür malzeme olarak karşımıza çıkmaktadır. Özellikleri mineral matriste biriken karbon miktarına bağlıdır. Silika, poroz yapıdaki cam alüminyum oksit (Al_2O_3), alüminyum silikatlar, zeolit, diatomitler ve diğer doğal ve sentetik adsorbanlar bu tür adsorbanların en çok bilinen mineral bileşikleridir. Karbon-mineral adsorbanların orijinal yüzey özellikleri, kendileri için çok parlak bir gelecek vaat etmektedir.

Hazırlanma yöntemleri: Kompleks karbon hazırlamada aşağıdaki yöntemler seçilebilmektedir:

1. Grafitlenmiş karbon siyahı partikülleri veya aktif karbon ile mineral adsorban partiküllerinin mekanik karışımı
2. Jelleşmeden önce çözeltiye karbon partiküllerinin eklenmesiyle, karbon adsorban partiküllerinin jel partikülleriyle (genellikle silika jel veya alümina) oluşan etkileşimi
3. Mineral adsorban yüzeyiyle, fiziksel veya kimyasal olarak önceden bağlanmış organik bileşiklerin tam veya kısmi karbonizasyonu
4. Adsorban ve katalizörlerin karbonlaştırılma prosesleri (Leboda, 1996).

Modifiye edilmiş silika: Diatomit, geniş-poroz camlar, silika jelleri gibi silika bazlı malzemelerden oluşan adsorban ve tutucular, gaz kromatografisinde sıklıkla kullanılmaktadır. Bu malzemelerin adsorpsiyon aktivitelerini bastırmak için, kimyasal adsorpsiyonla modifikasyon uygulanabilmektedir. Bu yöntem, Si-O-C, Si-O-Si veya Si-C gruplarının yüzey silanol gruplarıyla yer değiştirmesi sonucu gerçekleşmektedir. Alkil-klorosilanlar ve türevleri ile polimer molekülleri en çok kullanılan modifikatörlerdir (Tarasevich, 1996).

3.4. Boya ve Boyarmaddeler Hakkında Genel Bilgiler

Cisimlerin renklendirilmesi boyamak olarak ifade edilmektedir. Cisimlerin yüzeyinin ya dış etkilerden korunmak ya da güzel bir görünüm sağlamak için renkli hale getirilmesinde kullanılan maddelere "boya" denmektedir. Konuşma dilinde çoğu kez boya ve boyarmadde sözcükleri birbiri yerine kullanılmaktadır. Bu iki sözcük eş anlamlı değildir. Boyalar, genellikle inorganik yapıda, bir bağlayıcı ile karışmış fakat çözünmemiş karışımlardır. Bunlar, uygulandıklarında yüzeyde hiçbir değişiklik

yapmamaktadırlar. Kazımakla yüzeyden büyük parçalar halinde uzaklaştırılabilmektedirler.

Kumaş, elyaf gibi materyallerin renklendirilmesinde kullanılan maddelere ise “boyarmadde” denmektedir. Ancak her renk veren veya renkli olan madde boyarmadde değildir. Boyarmaddelerle yapılan renklendirme, boyalarla yapılan renklendirme işlemine benzememektedir. Renklendirme, genellikle çözeltiler veya süspansiyonlar halinde çeşitli boyama yöntemleriyle uygulanmaktadır. Bütün boyarmaddeler organik bileşiklerdir. Boyanmak istenen materyal boyarmadde ile kimyasal veya fizikokimyasal bir etkileşime girerek materyal yüzeyinin yapısını değiştirmektedir. Boyanan yüzey kazıma, silme, yıkama gibi fiziksel işlemlerle başlangıçtaki renksiz durumunu alamaz. Bu amaçla ilk kullanılan boyalar metal-oksit karışımı, kil ve bazı bitki özsularıdır (Özcan ve Ulusoy, 1978).

İnorganik doğal boyalara örnek olarak Fe_2O_3 , Cr_2O_3 , Pb_3O_4 , HgS grafit vb. verilebilmektedir. Boyarmaddelerin bazıları doğal kökenli olmakla birlikte bunların çoğu sentetiktir. Doğal boyarmaddeler genellikle hayvanların deri ve salgı bezlerinden bitkilerin kök, kabuk, tohum, meyve gibi kısımlarından ve maya bakterileri gibi mikroorganizmalardan basit kimyasal işlemler sonucu elde edilebilmektedirler (Başer ve İnancı, 1980).

3.5. Aktif Karbon Üretiminde Kullanılan Hammaddeler

3.5.1. Ceviz ve ceviz dış kabuğu

Ceviz ağacı. Juglandaceae familyasına ait olup ülkemizde yetişen bir tür ağaçtır. Meyvesi olan ceviz yüzyıllardır tüketilmekte ve birçok şekilde kullanılarak insanlara fayda sağlamaktadır. Ceviz ağacının meyvesi olan cevizin, dışında yeşil bir kabuk, bu kabuğun altında sert bir kabuk ve içerisinde iç ceviz mevcuttur. Cevizin sert kabuğu cevizin cinsine göre farklılık gösterir. Bu kabuk ince ve çok sert olabilir (Açıkalın, 2010).

Ceviz; tiamin, vitamin B6 ve folacin’i içeren birçok vitamin içerir. Vitaminlere ilave olarak; demir, çinko, bakır, magnezyum, fosfor ve potasyumca da zengindir. Sodyum ve selüloz yönünden ise fakirdir. Meyve türlerinde gümüş içeren tek meyve türü cevizdir. İnsan vücudunda, gümüş iyonuna gereksinim duyulan tek organımız ise

beyindir. Gümüş, insan beyninin sağlığının korunmasında ve öğrenmede etkilidir. Çünkü gümüş iyonu antibakteriyal özellik taşımaktadır. Ceviz selenyum içeren ender gıdalar arasındadır. Selenyum, önemli antioksidant enzimler olan selenoproteinleri yapmak için proteinlerle bağlanır. 100 gram yenilebilir iç ceviz, yaklaşık 14 gr protein ve 65 gr yağ içerir. Ceviz içeriğindeki proteinin büyük kısmı sindirilebilir proteindir. Bu özellik vejeteryan beslenmede, besin değerinin yüksek olması bakımından, cevizin değerini artırmaktadır. Ceviz kolesterol içermez, doymamış yağ içeriği ise yüksektir. Ceviz yağının % 58'i linoleic asit. %12'si ise linolenic asitten oluşur. Bu iki yağ asidi sağlıklı bir yaşam için gereklidir. Ceviz enerji kaynağı yüksek bir meyve türüdür 100 gr cevizin enerji kaynağı yaklaşık 700 kaloridir. Cevizde düşük lizin: arginin oranı ile birlikte yüksek miktarlarda arginin, fiber, tanenler ve polifenoller içermektedir. Bilimsel araştırmalar diyetli bitki besinleri ile düşük riskli kalp krizi ve kanser arasında anlamlı bir ilişkinin olduğunu göstermiştir. Cevizin zengin PUFA içeriği nedeniyle LDL oksidizabilitesini artırdığı bulunmuştur. Ceviz, kanın pıhtılaşmasını önler, koroner kalp hastalık riskini azaltır, trigliserid ve kolesterol düzeyini düşürür. Sinir iletimini sağlar, yüksek bir enerji verir, iyi bir protein kaynağıdır ve içerdiği vitaminler, mineraller ve eser elementler nedeniyle metabolizmada önemli görevler üstlenir. Cevizin yeşil kabuğundan elde edilen ürünler, kolon temizliğinde, bağırsak kurtlarının giderilmesinde ve böbreklerin düzenli çalışmasında kullanılmaktadır. Olgunlaşmamış cevizin tanen içeriği çok yüksektir. Olgunlaşmamış ceviz yenildiğinde (aşırıya kaçılmamak koşulu ile) saç kökleri iyi beslenir ve güçlü saç oluşumu sağlanır.

Ceviz toplandıktan sonra doğrudan tüketilebildiği gibi kurutularak da tüketilebilmektedir. Cevizin büyük bir miktarı kurutularak tüketilmektedir. Ceviz çoğunlukla kabuklu şekilde tercih edilmesine rağmen son zamanlarda artan hazır gıdalar yüzünden ceviz içi olarak birçok yerde bulunmaktadır. İç ceviz genellikle aile tüketiminde kullanılmaktadır. Bunların yanında ceviz içi pasta ve yemek sektöründe kullanıldığı gibi ceviz ağacı mobilya sektöründe, ceviz ağacı yaprakları ise kozmetik sektöründe kullanılmaktadır (Oliveira ve ark., 2008).

Yeşil kabuğu boyar madde olarakta kullanılmaktadır. ABD'de yeşil kabuk ekstraktları küçük gramajlı ambalajlarda hazır boya maddesi olarak pazarlanmaktadır. Ayrıca yeşil kabuk kurutulup öğütülerek bağırsak kurtlarının temizliğinde kullanılmaktadır.

Yıllara göre ülkemizde yetişen ceviz miktarı çizelge 3.10'da verilmiştir (Anonim, 2017).

Çizelge 3.10. Yıllara göre ülkemizde yetişen ceviz miktarı

YIL	ÜRETİM (TON)
2012	203.212
2013	212.140
2014	180.807
2015	190.000
2016	195.000

Ülkemizde üretilen cevizin büyük bir bölümü ülkemizde tüketilirken kalan kısmı ise diğer ülkelere satılmaktadır. Cevizi ceviz içi olarak kullanılıp geriye kalan sert kabuk kısmı genellikle atılmaktadır. Bu atık olan ceviz kabuğunu tam olarak hesaplamak mümkün görünmese de yaklaşık olarak hesaplanabilmektedir. Kabuk miktarı hesaplanırken kabuk/ürün oranı alınarak ortalama bir değer hesaplanır. Kabuk/ürün oranı yaklaşık olarak %40 ile %63 arasında olup bu fark ceviz kabuğunun kalınlığının değişmesinden kaynaklanmaktadır (Srinivasan ve Viraraghavan, 2008).

Bu bilgiler ışığında üretilen cevizin hepsi ülkemizde tüketildiği düşünüldüğünde meydana gelen ceviz kabuğu atığı 2016 yılında yaklaşık olarak 75 ile 115 bin ton arasındadır.

Tez çalışmamızda Van Tuşba İlçesi Ağartı Köyünde yetiştirilmekte olan cevizler kullanılmıştır. Deneylerde hammadde olarak kullanılan ceviz dış kabukları tek bir türden toplanmış olup, çalışmanın orijinalliğinin korunması için özen gösterilmiştir.

3.5.2. Antep fıstığı ve fıstık dış kabuğu

Antep fıstığı, anayurdu Orta doğu olan ve genellikle sıcak iklimlerde yetişen bir ağaçtır. Genellikle Akdeniz havzasında yetişir. Çoğunlukla Türkiye, İran, Suriye ve Irak'ta yetiştirilir. Daha sonra başka yerlerde denenmek için götürülen tohumlar sayesinde Meksika ve Hindistan'da yetiştirilmiştir. Ülkemizde çoğunluğu Gaziantep şehri olmak üzere bu şehre komşu olan şehirlerde de yetiştirilmektedir. Antep Fıstığı

ağacı bodur bir ağaç olup, beş yaprakçıktan oluşan yaprakları vardır. Meyve vermeyen bu ağaç önce salkım halinde çiçek açar. Bu çiçekler içerisindeki bazı çiçekler dişi iken bazıları erkek çiçektir. Bu çiçekler olgunlaşarak yaklaşık 2.5 cm uzunluğunda dışı kırmızımsı bir meyveye dönüşürler. Bu kırmızımsı kabuğun altında meyvenin sert bir kabuğu mevcuttur. Bu sert kabuk kırılarak içerisindeki yeşil olan meyveye ulaşılır. Bu yeşil meyvenin üzeri ince bir kabukla örtülüdür. Antep fıstığı dışındaki sert kabuğun rahatça çıkması için kavrulur ve bu dış kabuk çatlar. Çatlak olan kabuk elle kolayca meyvede ayrılır (Anonim, 2016)

Antep fıstığının çok tüketilen bir fıstık türü olmasının sebebi yüksek besin değeri ve kendine has tadının olmasıdır. Antep fıstığı yaklaşık olarak %19 karbonhidrat, %23 protein içermektedir. Bunların yanında içerisinde bulunan potasyum, fosfor, kalsiyum, demir ve magnezyum gibi elementler içermesi çok tüketilmesinin sebeplerinden biridir. Ayrıca antep fıstığının içerisinde bulunan C vitamini, çok faydalı bir besin olduğunu göstermektedir (Açıkalın, 2010).

Antep fıstığı ve antep fıstığı kabuğu gıda, yağ, sanayi, kozmetik ve enerji sektörlerinde kullanılmaktadır. Yıllara göre ülkemizde yetişen Antep fıstığı miktarı çizelge 3.11’de verilmiştir (Anonim, 2017).

Çizelge 3.11. Yıllara göre ülkemizde yetişen antep fıstığı miktarı

YIL	ÜRETİM (TON)
2012	150 000
2013	88 600
2014	80 000
2015	144 000
2016	170 000

Yetişen Antep fıstığının büyük bir bölümü ülkemizde kullanılmakta olup oluşan kabuklar atık olarak nitelendirilmektedir. Oluşan kabuk genellikle yakma işleminde kullanılmakta olup bu atık miktarını tam olarak hesaplamak mümkün değildir. Fakat bu atık oranın bir tek Antep fıstığının kabuk/ürün oranı alınarak hesaplayabilmek mümkündür. Bu orandan yola çıkılırsa birçok kaynaktan da alınan bilgiler eşliğinde

Antep fıstığının kabuk/ürün oranı %42 ile %50 arasında değiştiği görülmüştür (Razavi ve ark., 2007).

Bu bilgiler doğrultusunda Türkiye’de 2016 yılında oluşan Antep fıstığı kabuğu yaklaşık olarak 80 ile 85 bin ton civarındadır.

Tez çalışmamızda Gaziantep ilinde yetiştirilmekte olan fıstıklar kullanılmıştır. Deneylerde hammadde olarak kullanılan antep fıstığı dış kabukları tek bir türden toplanmış olup, çalışmanın orijinalliğinin korunması için özen gösterilmiştir.

3.6. Aktif Karbon Analizinde Kullanılan Karakterizasyonlar

3.6.1. Fourier transform infrared spektrofotometresi (FTIR)

Moleküller üzerine belli dalga boylarında ışınlar düşürüldüğü takdirde moleküllerin dönme, titreşim veya elektronik özelliklerde değişim ortaya çıkar. Elektronik değişimleri UV spektroskopisi incelerken dönme ve titreşim seviyelerindeki farklılıkları IR spektroskopisi incelemektedir. İnfrared spektroskopisi geçirgenliğe karşı dalga boyunu kaydeder ve bize bir spektrum sunar. Bu grafik 400- 4000 arasındaki dalga boyunda bir spektrum vermektedir. Bu spektrumdaki 400-1200 nm arasındaki bölgeye parmak izi bölgesi denir. Bu bölgede moleküller kendine has titreşim verirler. 1200-4000 nm arasında ise moleküldeki gruplar ayrı ayrı titreşim verirler.

İnfrared ışınları 3’e ayrılırlar. 12500-4000 cm⁻¹ yakın IR diye tanımlanır. 4000-400 cm⁻¹ orta IR. 400-40 cm⁻¹ bölgesi ise uzak IR diye tanımlanır. En yaygın olarak kullanılan IR 4000-400 cm⁻¹ olan orta IR’dır (Küçük, 2013).

IR spektroskopisi oldukça fazla şekilde kullanılmakta ve evrensel olarak geçerliliği olan bir analiz türüdür. Bu analiz türü hızlı, ekonomik ve az numune gerektirdiği için çok fazla kullanılmaktadır. Ayrıca maddenin saflığı bu yöntemle tayin edilebilir. IR Spektrumu;

- Yapı Tayininde
- Kalitatif Analizde
- Hidrojen Bağının Bulunmasında
- Atomlar Arası Bağ. Açısı ve Uzunluk Belirlenmesinde
- Saflık Kontrolünde kullanılır (Stuart, 2005).

3.6.2. Ultraviyole /Görünür bölge moleküler adsorpsiyon spektroskopisi (UV/VİS)

Ultraviyole/görünür bölge moleküler adsorpsiyon spektroskopisi 160 -780 nm dalga boyu aralığındaki elektromagnetik ışınların kullanıldığı bir analiz türüdür. Bu spektroskopik yöntem yapı tayininde, kantitatif ve kalitatif analizde yaygın olarak kullanılan metottur. Bu yönteme ayrıca “Elektronik spektroskopi” de denir. Çünkü, bu metot maddede bulunan elektronik geçişlerle ilgili olan ve bu şekilde sonuç veren bir metottur. Bu yöntemde b cm ışın yoluna sahip ışık geçirgen bir kaptaki bulunan bir çözeltinin geçirgenliğinin (T) veya absorbansının (A) ölçümüne dayanır.

$$A \equiv -\log T = \log (p_0/p) = \epsilon b c \quad (3.51)$$

Bu eşitlik Beer Yasası'nın matematiksel gösterimi olup bu ifade şu şekilde açıklanabilir. Adsorplayıcı bir madde bloğu (katı, sıvı veya gaz) üzerine P_0 gücünde paralel monokromatik bir ışın blok yüzeyine dik olarak gönderilmesi sonucu n tane adsorplayıcı atom, iyon veya molekül içeren b uzunluğundaki maddeden geçerken adsorpsiyon sonucu ışın gücü P değerine düşer. Bu çözeltiden geçen ışık miktarı, ışığın çözelti içinde kat ettiği yol ve çözelti konsantrasyonu ile logaritmik olarak ters orantılı, emilen ışık miktarı ise doğru orantılıdır (Perkampus ve Grinter, 1992).

3.6.3. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

İnsan gözünün çok küçük nesneleri görememesinden dolayı mercekler geliştirilerek daha küçük nesneleri görmeye olanak sağlamıştır. Fakat bu merceklerle bile büyütme miktarının sınırlı oluşundan dolayı araştırmacıları yeni sistem geliştirmeye zorlamıştır. Bu şekilde yüksek büyütme gücüne sahip cihazlar geliştirilmiştir. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) bu amaçla üretilmiş bir cihazdır.

SEM cihazı yüksek voltaj ile hızlandırılmış olan elektronlar numune üzerine odaklanır. Numune üzerine gönderilen bu elektronların numune atomları ile birlikte çeşitli girişimler meydana getirerek bu girişimlerin uygun alıcılarla toplanması sağlanmıştır. Bu alıcılar sinyal güçlendiricilerle desteklenerek bir katot ışınları tüpünün ekranına aktarılması sağlanmıştır. Bu şekilde gelen sinyaller dijital sinyallere çevrilip bilgisayar monitörüne aktarılmaktadır (Goldstein, 2017).

3.6.4. X- ışınları toz kırınımı yöntemi (XRD)

XRD her bir kristal fazın kendi özgü atomik bir dizilime sahip olmasından dolayı kristal faza gönderilen X ışınlarının o kristale özgü bir düzen içerisinde kırılması temeline dayanır. Bu kırınım pikleri her kristal için özgü olup onu tanımlamak için kullanılır. Kristal üzerine gönderilen X ışını Bragg yasası gereği bir kırınıma uğrar ve verilen sonuç bize malzemenin kristal yapısını tanımamıza yardımcı olur. Bragg yasası $2d \sin\theta = n\lambda$ olarak formülize edilmiştir.

Kristal yapısı aydınlatmak isten numuneyi bir X ışın demetine yerleştirilmesi sonucu X ışını numune tarafından bir kırılıma uğrayarak numune arkasındaki bir fotoğraf film üzerine düşer. Bu fotoğraf film üzerinde bulunan çizgiler sayesinde kırınımına uğramış X ışınının düştüğü yer belirlenerek bize yapı hakkında bilgi verir. Böylece yapı aydınlatılmış olunur (Zolotoyabko, 2014).

3.6.5. Yüzey alanı ölçümü (BET)

BET cihazı numunenin yüzey alanını ölçmek için kullanılan bir cihazdır. Cihazın en büyük avantajı çok düşük bir miktar numune ile ölçüm yapabilmesidir. Numune cihaza verilmeden önce iyice öğütülmesi gerekir. Öğütülen numune ölçüme geçmeden önce degasser ünitesine yerleştirilerek numune üzerindeki su ve kirlilikler temizlenir. Bu şekilde daha doğru sonuç alabiliriz. Degasser ünitesinde, numune vakum altında ve yüksek sıcaklıktadır. Yüksek sıcaklıktan dolayı bozulmaması için numune degasser ünitesinde kısa sürede tutulur. BET en doğru sonucu bulmak için en az 0.5 gram numune gereklidir. Numune cam hücrelere konarak degasser ünitesine konulduktan sonra ölçüm için BET cihazına konur. Numune kapları cam çubuklardan oluşur. Bu cam çubuklar 6.9 ve 12 mm olmak üzere 3 farklı türde bulunabilir. 6 mm'lik çubuk toz numuneler için 9 mm'lik çubuk daha büyük parçalara sahip numune ve pelletler için 12 mm'lik çubuk daha büyük parçalanamayan numuneler için kullanılır. BET cihazına ölçüm için içerisi sıvı azot dolu dewars kabı da yerleştirilir. Ölçüm esnasında numene hücresi dewars kabının içerisine girerek numunenin sıcaklığının aynı kalmasını sağlar. Sıvı azotun sıcaklığı yaklaşık olarak -196 °C'dir. Numune hücresi bu sıcaklıkta tutularak gaz molekülleri ile adsorbat yüzeyi arasındaki etkileşimin yüksek olması sağlanır ve sonuç en doğru şekilde

ölçülür. Bu esnada hidrojen gazı numune hücreğine verilerek piston kalibre edilir. Bu kalibre değeri her numuneden önce veya sonra yapılmaktadır. Daha sonra ölçüm için kullanılacak gaz numune hücreğine verilerek ölçüm yapılır (Hwang ve Barron, 2011).

3.6.6. Elementel analiz (CHNS)

Elementel analizör doğanın temel elementleri olan karbon, hidrojen, azot, kükürt ve oksijen içeren organik numunelerde kantitatif tayin için kullanılan bir cihazdır. Cihazın temel çalışma prensibi numunenin yüksek sıcaklıkta ($\geq 1100^\circ \text{C}$) yakılarak gaz haline getirilmesine dayanır. Gaz haldeki numune taşıyıcı olarak kullanılan inert bir gaz He ile kromatografi kolonuna gönderilir. Burada gaz haldeki numune oksijen (O_2) gazı ile yakılıp, kantitatif yanma işlemini tam olarak gerçekleştirmek için uygun katalizörlerin bulunduğu yükseltgenme ve ardından indirgenme bölgesinden geçirilir. İşlem sonrasında C.H.N.S elementleri CO_2 , H_2O , N_2 ve SO_2 gazlarına dönüştürülerek termal iletkenlik detektörüne gönderilerek her bir gazın miktarıyla orantılı elektrik sinyali kaydedilir. Bu elektrik sinyali daha sonra spektrumda elde edilen eğri alanlarıyla orantılı olarak örneğin elementel bileşim yüzdesini verir. Oksijen elementinin tayininde ise numune hidrojen-helyum (H_2 -He) gaz karışımı ile piroliz edilir. Yakma sonucu oluşan oksijen içerikli tüm ürünler katalizör sistemi ile karbon monoksit'e dönüştürülür ve benzer şekilde elementel tayin yapılır.

Elementel analiz cihazıyla numunelerden CHNS elementlerinin tayini tek seferde ve 8 dakika gibi kısa bir sürede yapılabilir. Sistemde ardışık olarak kolaylıkla oksijen analizine geçilebilmekte hızlı bir şekilde beş elementin (CHNS/O) kantitatif tayini tamamlanabilmektedir. Elementel analizör ile başta kimya ve ilaç sektörü olmak üzere endüstri, çevre, jeoloji, gıda alanları gibi geniş bir yelpazedeki katı veya sıvı haldeki organik veya inorganik numuneler incelenebilir. Organik maddelerin analizleri ile empirik molekül formülleri tayin edilebilir (Anonim, 2014).

3.6.7. Termogravimetrik analiz cihazı (TGA-DTA)

Cihaz ile genel olarak malzemelerde sıcaklığın veya zamanın bir fonksiyonu olarak meydana gelen kütle kaybı belirlenebilmektedir. Ağırlık değişimi ve ısı akışı eşzamanlı olarak belirlenmektedir. Kütlenin zamana veya sıcaklığa karşı grafiği çizilerek, sıcaklığın fonksiyonu olarak malzemenin kütlesindeki değişim ve bu değişimin yayıldığı aralık malzemenin termal kararlılığını belirler. Cihazdan alınan veriler, bağıl termal kararlılıkların değerlendirilmesinde, polimer-polimer veya polimer-katkı maddesi etkileşimlerinin irdelenmesinde, malzeme içerisindeki nem ve uçucu bileşenlerin ya da katkı maddelerinin oranlarının belirlenmesinde kullanılabilmektedir. Cihazımız 10 mg (350 mg dahili örnek tutucu) örnek kapasitesine sahiptir ve ortam sıcaklığından 1300°C'ye kadar çıkabilmektedir.

Termogravimetrik bir analizde, örnek sıcaklığı çevre koşullarından başlayarak 1300 °C 'ye ulaşan sıcaklıklara kadar arttırılırken; kütlesi(ağırlığı) sürekli olarak izlenir. Kütlenin sıcaklığa karşı çizilen grafiğine “termogram” denir ve kalitatif / kantitatif tayinlerde kullanılır. Termogravimetrik analiz cihazında, hassas bir analitik terazi, bir fırın sıcaklığı kontrol edici ve programlayıcı ve bir kaydedici bulunur. Kaydedici, örnek kütlesinin sıcaklığa karşı grafiğini çizer. İnert bir atmosferde gerektiği hallerde bunu sağlayacak yardımcı sistemlere de gereksinim olur. TGA ile bir örneğin saflığı, bozunma davranışı ve kimyasal kinetiği incelenir (Anonim, 2013).

3.6.8. Raman spektroskopisi

Çalışma ilkesi bir numunenin GB veya yakın-IR monokromatik ışıktan oluşan güçlü bir lazer kaynağıyla ışınlanmasıyla saçılan ışının belirli bir açıdan ölçümüne dayanır. Moleküllerin şiddetli bir monokromatik ışın demeti ile etkileşmesi sırasında ışık absorpsiyonu olayı gerçekleşmiyorsa ışık saçılması olayı meydana gelir. Işık saçılması sırasında saçılan ışığın büyük bir kısmının enerjisi madde ile etkileşen ışığın enerjisine eşit olur ve bu tür elastik saçılma olayına Rayleigh saçılması denir. Elastik saçılma olayının yanı sıra saçılan ışığın çok az bir kısmı elastik olmayan saçılma olayı ise Raman saçılması adını alır.

Rayleigh saçılması olayında Raman saçılmasına göre $10^4 - 10^5$ kez daha şiddetli bir saçılmış ışık oluşur. Ancak Rayleigh saçılması tek bir pik verir ve titreşim geçişleri hakkında bilgi vermez. Raman saçılması sırasında saçılan ışığın enerjisinde molekül ile etkileşen ışığına göre oluşan fazlalık veya azlık ışıkla etkileşen molekülün titreşim enerji düzeyleri arasındaki enerji farkları kadardır. Bu nedenle Raman saçılmasının spektroskopik incelenmesi ile de moleküllerin titreşim enerji düzeyleri hakkında bilgi edinilebilir. Bu tür bir spektroskopik yöntem Raman spektroskopisi adını alır. Bu yöntemde molekül ile etkileşen ışığın dalga boyuna göre saçılan ışığın dalga boyunda oluşan farklar ölçülür. Bu farklar Raman kayması olarak adlandırılır. Moleküller ile etkileştirilen ışığın kaynağı olarak özellikle son yıllarda genellikle lazer türü kaynaklar kullanıldığından bu yönteme Lazer Raman Spektroskopisi adı da verilir. Raman spektroskopisi inorganik, organik ve biyolojik sistemlerin kalitatif ve kantitatif analizine uygulanır (Anonim, 2013).

3.6.9. Enerji dağılımlı x-ışını spektroskopisi (EDX)

Enerji dağıtıcı X-ışını spektroskopisi (EDX) temel analiz veya kimyasal için kullanılan analitik bir tekniktir. Karakterizasyon yetenekleri büyük ölçüde, her bir elementin elektromanyetik emisyon spektrumunda (spektroskopinin ana ilkesi olan) benzersiz bir zirveler kümesine izin veren benzersiz bir atomik yapıya sahip olduğu temel ilkesine bağlıdır. Tepe konumları tipik bir EDX cihazının deneysel çözünürlüğünden çok daha iyi bir doğrulukla Moseley yasası tarafından tahmin edilmektedir. Bir numuneden karakteristik X-ışınlarının emisyonunu uyarmak için incelenen numuneye bir X-ışınları demeti odaklanır. Beklemede, numune içindeki bir atom, ayrı enerji seviyelerinde temel durum (veya uyarılmamış) elektronlar veya çekirdeğe bağlı elektron kabukları içerir. Gelen ışın bir iç kabuktaki bir elektronu uyarabilir, elektronun bulunduğu yerde bir elektron deliği oluştururken onu kabuktan çıkarabilir. Dış daha yüksek enerjili bir kabuktan bir elektron daha sonra deliği doldurur ve daha yüksek enerjili kabuk ile düşük enerjili kabuk arasındaki enerji farkı bir X-ışını biçiminde salınabilir. Bir örnekten yayılan X ışınlarının sayısı ve enerjisi, enerji dağıtıcı bir spektrometre ile ölçülebilir. X ışınlarının enerjileri, iki kabuk arasındaki enerji farkının ve yayan elementin atomik

yapısının karakteristiği olduğundan. EDX numunenin temel bileşiminin ölçülmesine izin verir (Anonim, 2013).

3.7. Amaç

Bu çalışmanın konusunu oluşturan aktif karbon sahip olduğu yüksek yüzey alanı ve gözeneklilikten dolayı özellikle adsorpsiyon proseslerinde kullanılan bir malzemedir. Bu malzeme çok uzun yıllardır kullanılmasına rağmen aktif karbon üretiminde kullanılan parametrelerin değişken olabilmesi, sentezlenecek aktif karbonların üretiminde kullanılan hammaddelerin ucuz, bol miktarda ve kolay ulaşılabilir olması, özellikle endüstriyel faaliyetler sonucunda ortaya çıkan atık maddelerden oluşması nedeniyle konu her zaman güncelliğini korumuştur. Aktif karbon üretiminde kullanılan hammaddenin özellikleri de aktif karbonun kalitesini değiştirmektedir. Çalışmamızda aktif karbon kullanılmasının belki de en önemli sebebi. günümüz dünyasında çevre kirliliğinin artık global bir sorun haline gelmesi ve bu kirliliğin gideriminde ekonomik olarak en ucuz yöntemlerin kullanılma isteğidir.

Bu çalışma kapsamında Ceviz dış kabuğu ve Antep fıstığı dış kabuğu kullanılarak aktif karbon sentezi gerçekleştirilmiştir. Bu hammaddelerin kullanılmasındaki amaç hem karbon miktarlarının yüksek olması hem de atık olarak ülkemizde fazlaca bulunmasıdır. Bu şekilde atıklardan kurtulmakla birlikte bu atıklardan yüksek yüzey alanına sahip yeni aktif karbonlar sentezlenecektir. Bunun yanında sentezlenen aktif karbonların karbon moleküler elek özellikleri incelenerek en iyi özelliği veren aktif karbon bulunacaktır. Ayrıca sentezlenen aktif karbonların kül deneylerinin yanı sıra en iyi özelliğe sahip numune için Reaktif Red 195 ve Reactive Blue 19 adsorpsiyon kapasitesi hesaplanmıştır. Bu amaçla gerçekleştirilen çalışma 3 ana kısımdan oluşmaktadır. Bunlar;

- Öncelikle bütün hammaddeler 500°C'de, 1 saat 10°C/dk ısıtma ve 100 ml/dk'da N₂ gazı akışı altında karbonizasyonları gerçekleştirilmiş olup her numune için katı, sıvı ve gaz verimleri hesaplanmıştır.
- Karbonizasyon sonucu elde edilen her bir numune KOH ile 1:1.1:2 ve 1:3 emdirme oranlarında muamale edilip. 800°C, 1 saat ve 10°C/dk N₂ gazı altında kimyasal aktivasyonları gerçekleştirilerek numunelerin son halleri elde edilmiş olup numuneler BET cihazı yardımıyla yüzey alanları hesaplanmıştır.

- Karbonizasyon sonucu elde edilen her bir numune $ZnCl_2$ ile 1:1 emdirme oranında öğütülmüş ve öğütülmemiş olmak üzere ikişer numune elde edilecek şekilde muamele edilmiş olup. $500^{\circ}C$, 1 saat ve $10^{\circ}C/dk$ N_2 gazı altında kimyasal aktivasyonları gerçekleştirilerek numunelerin son halleri elde edilmiş olup numuneler BET cihazı yardımıyla yüzey alanları hesaplanmıştır.
- Daha sonra elde edilen numuneler adsorpsiyon kapasiteleri hesaplanmak amacıyla adsorpsiyon deneyleri yapılmıştır.

3.8. Deneylerde Kullanılan Materyallerin Tanıtımı

3.8.1. Deneylerde kullanılan materyaller ve cihazlar

Çizelge 3.12. Adsorpsiyon deneylerinde kullanılan materyaller ve cihazlar

Kullanılan Materyaller ve Cihazlar	Kullanım Amacı
Ceviz Dış Kabuğu	Hammadde
Antep Fıstığı Dış Kabuğu	Hammadde
Protherm PZF 12/50/700 model Fırın	Karbonizasyon işleminde
N_2 Gazı	Karbonizasyon işleminde inert atmosfer oluşturmakta
Protherm PZF 12/60/600 model Fırın	Aktivasyon işleminde
Reactive Red 195	Adsorpsiyon işleminde
Reactive Blue 19	Adsorpsiyon işleminde
Leo EV040 marka taramalı elektron mikroskobu (SEM)	Numune Analiz İşleminde
Rigaku RadB-DMAX II bilgisayar kontrollü X-ışını diffraktometresi (XRD)	Numune Analiz işleminde
Brunauer- Emmett- Teller (BET) Micromeritics marka Tristar 3000	Numune Analiz İşleminde
CHNS-932 (LECO) Elementel Analiz Cihazı	Numune Analiz İşleminde
LABSYS EVO STA 1600 TGA/DTA Termogravimetrik Analiz Cihazı	Numune Analiz İşleminde
IRTracer-100 Fourier Dönüştümlü Kızılötesi Spektroskopisi	Numune Analiz İşleminde

3.8.2. Deneylerde kullanılan boyar maddeler

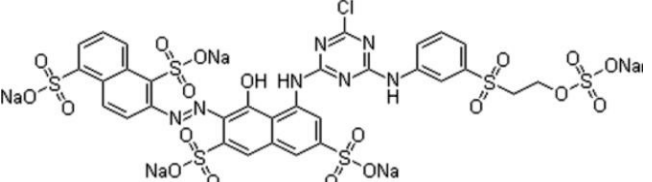
Çalışmamızda Reaktif Red 195 ve Reaktif Blue 19 kodlu boyar maddeler kullanılmıştır. Reaktif boyaların üretimine 1950'li yıllarda başlanmıştır. Kendi sektöründe sağladığı avantajlar nedeniyle halen günümüz modern tekstil endüstrisinin yaygın kullandığı boyalardandır. Tekstil endüstrisinde kullanılan boyar maddeler arasında en çok problem yaratan grup reaktif boyar maddelerdir. Reaktif boyar maddeler suda çok yüksek oranda çözünürlüğe sahip olduklarından son yıllarda tekstil endüstrisindeki kullanımları artmıştır. Reaktif boyar maddeler çevreye olan zararlı etkileri ve arıtılmış atıksularının endüstride yeniden kullanılabilmesi için tam bir arıtımın sağlanması şarttır (Karcher ve ark., 2001). Ayrıca reaktif boyar maddelerin % 70'i azo boyar maddeler olduğundan aerobik şartlarda biyolojik arıtım da zayıf olmaktadır. Azo boyar maddeler içeren atıksular toksik ve kanserojen etkiye sahip olduğu için ayrı ve ileri bir arıtımla arıtılıp daha sonra klasik arıtma sistemine verilmesi gerekir (İnce ve Tezcanlı, 2001).

3.8.2.1. Reactive red 195 (RR195)

Çalışmada kullanılan boyarmadde analitik saflıktadır ve gerçek boyama şartlarını sağlaması için herhangi bir saflaştırma işlemi yapılmamıştır.

Reaktif Red 195 (ticari adı Jakofix Red ME4BL) boyarmaddesi Malatya İnönü Üniversitesi Kimya Mühendisliği Laboratuvarından temin edilmiştir. Boyarmaddenin kimyasal formülü $C_{31}H_{19}ClN_7Na_5O_{21}S_6$ 'dır ve bazı karakteristik özellikleri Çizelge 3.13'de verilmiştir.

Çizelge 3.13. Reactive red 195 genel özellikleri

Renk indeks ismi	M (gmol ⁻¹)	λ_{max} (nm)	Kimyasal Yapısı
Reaktif Red 195	1168.28	540	



Şekil 3.16. Reactive red 195.

3.8.2.2. Reactive blue 19 (RB19)

Çalışmada kullanılan boyarmadde analitik saflıktadır ve gerçek boyama şartlarını sağlaması için herhangi bir saflaştırma işlemi yapılmamıştır

Reactive Blue 19 Color Index numarası ile belirtilen bu boyarmadde (ticari adı Remazol Parlak Mavi R) AZO BOYARMADDE grubuna girmektedir ve Malatya İnönü Üniversitesi Kimya Mühendisliği Laboratuvarından temin edilmiştir. Boyarmaddenin kimyasal formülü $C_{22}H_{16}N_2Na_2O_{11}S_3$ olup bazı karakteristik özellikleri Çizelge 3.14'te verilmiştir.

Çizelge 3.14. Reactive blue 19 genel özellikleri

Renk indeks ismi	M (gmol ⁻¹)	λ_{max} (nm)	Kimyasal Yapısı
Reaktif Blue 19	626.54	593	



Şekil 3.17. Reactive blue 19.

3.9. Yöntem

3.9.1. Hammaddelerin hazırlanması

Tez kapsamında deneylerde kullanılacak aktif karbonların hazırlanmasında hammadde olarak, yaş ceviz ve fıstık dış kabuk atıkları kullanılmıştır. 2018 yılı Eylül – Ekim aylarında, yaş ceviz kabuk atıkları Van ili Tuşba İlçesi Ağartı Köyünde bulunan bahçelerden, yaş fıstık kabuk atıkları ise Gaziantep ilinde bulunan fıstık işleme merkezlerinden temin edilmiştir. Temin edilen yaş ceviz ve fıstık dış kabukları Resim 3.18 ve 3.19’te görüldüğü şekilde laboratuvar ortamında oda sıcaklığında kurumaya bırakılmıştır.



Şekil 3.18. Laboratuvar ortamında kurumaya bırakılan ceviz dış kabukları.



Şekil 3.19. Laboratuvar ortamında kurumaya bırakılan Antep fıstığı dış kabukları

Laboratuvar ortamında yaklaşık 10 gün boyunca kurutulan ham maddeler 10'ar litrelik plastik kaplara doldurularak ağzı parafilmle kapatılmıştır. Daha sonra bu numunelerden 10'ar g alınarak 105 °C sıcaklıkta etüvde 24 saat bekletilerek nem tayinleri yapılmıştır. Antep fıstığı dış kabuğunda % 8.75 Ceviz dış kabuğunda ise % 8.4 nem olduğu ölçülmüştür.

Çizelge 3.15. Adsorpsiyon deneylerinde yapılan çalışmalar

KÜL TAYİNLERİ (650 °C)	AFDK2	CDK2
KARBONİZASYON (500 °C – 1 saat – 5 °C/dk ısıtma – 100 ml/dk N ₂)	AFDK3	CDK3
KARBONİZASYON (500 °C – 1 saat – 10 °C/dk ısıtma – 100 ml/dk N ₂)	AFDK8	CDK8
AKTİVASYON (Karbonizasyon Sonrası) (KOH 1:1 800 °C – 1 saat – 10 °C/dk ısıtma – 100 ml/dk N ₂)	AFDK4	CDK4
AKTİVASYON (Karbonizasyon Sonrası) (KOH 1:2 800 °C – 1 saat – 10 °C/dk ısıtma – 100 ml/dk N ₂)	AFDK5	CDK5
AKTİVASYON (Karbonizasyon Sonrası) (KOH 1:3 800 °C – 1 saat – 10 °C/dk ısıtma – 100 ml/dk N ₂)	AFDK6	CDK6
AKTİVASYON (Öğütülmüş) (ZnCl ₂ 1:1 500 °C – 1 saat – 10 °C/dk ısıtma – 100 ml/dk N ₂)	AFDK10	CDK10
AKTİVASYON (Öğütülmemiş) (ZnCl ₂ 1:1 500 °C – 1 saat – 10 °C/dk ısıtma – 100 ml/dk N ₂)	AFDK9	CDK9

Çizelge 3.15'te gösterildiği üzere deneylerde kullanılacak olan hammaddelere; kül tayinleri, karbonizasyon numuneleri ve aktivasyon numuneleri olmak üzere yapılan muameleye göre kodlar verilmiştir.

3.9.2. Hammaddelerin kül analizi

Deneylerde kullanılmak üzere laboratuvar ortamında kurutulan ceviz dış kabuğu ve Antep fıstığı dış kabuğundan farklı miktarlardan alınarak porselen krozelere konuldu. Kül fırını 650°C'de 8 saat boyunca yakılarak tamamının kül haline gelmesi sağlandı (Şekil 3.20). Daha sonra porselen krozeler oda sıcaklığında soğutularak hassas terazide tartıldı ve sonuç aşağıdaki denklem ile hesaplandı.

$$K = ((D - M) / (C - M)) \times 100 \quad (3.52)$$

Burada;

K= Toplam kül yüzdesi (%)

M= Kroze kütlesi (g)

C= Numune ile birlikte kroze kütlesi (g)

D= Kül ile birlikte kroze kütlesi (g)

Kül Fırınında yakılma işleminin ardından 10.03 g alınan Antep fıstığı dış kabuğundan 0.84 g ve 24.42 g alınan ceviz dış kabuğundan 3.10 g numune kalmıştır ve böylece kül tayinleri yapılmıştır ve bu numunelere AFDK2 ve CDK2 kodları verilmiştir.



Şekil 3.20. Kül Fırınında numunelerin Kül Tayini.

3.9.3. Karbonizasyon işlemleri

Temin edilen ceviz dış kabuğu ve Antep fıstığı dış kabuğu hiçbir işleme tabi tutulmaksızın direk olarak kullanılmıştır. Karbonizasyon işlemi için hammaddeler çelik küvetlere konulmuştur ve çelik reaktörlere yerleştirilerek üç zonlu silindirik fırın vasıtasıyla ısıtma işlemi tabi tutulmuştur. Bu ısıtma işlemleri 500°C’de gerçekleştirilmiştir. Sistemdeki inert atmosfer N₂ gazı ile sağlanmış ve her bir numune için gaz akış hızı 100 ml/dk olarak ayarlanmıştır. Fırın 10°C/dk ısıtma hızıyla son sıcaklıklara çıkarılmış ve bu sıcaklıklarda 1 saat kalarak tekrar soğutulmuştur.

İlk olarak Antep Fıstığı dış kabuğundan hassas terazide tartılarak 179.02 g alınmış ve Şekil 3.21’de görüldüğü üzere fırına yerleştirilmiştir. Karbonizasyon işlemi 500 °C / 1 saat – 5 °C / dk ısıtma hızı – 100 ml / dk N₂ akışında gerçekleştirilmiştir. Karbonizasyon işleminin ardından fırından çıkan Antep Fıstığı dış kabuğu 50.06 g olarak ölçülmüştür. Verim %28 olarak hesaplanmıştır.

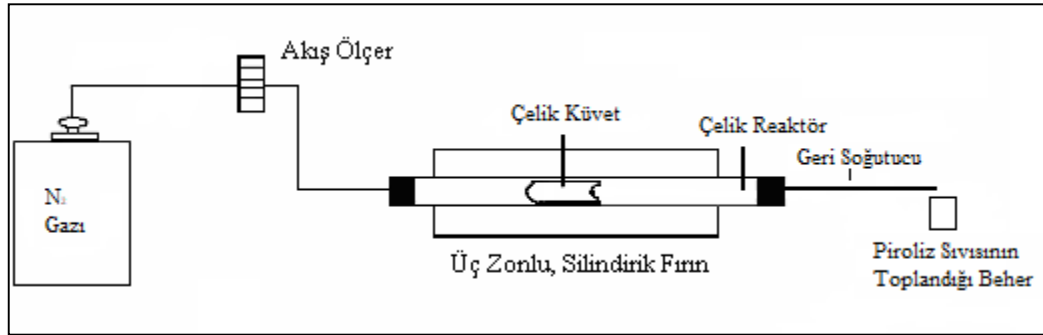
Ceviz dış kabuğundan hassas terazide tartılarak 263.19 g alınmış ve yine Şekil 3.21’de görüldüğü üzere fırına yerleştirilmiştir. Karbonizasyon işlemi 500 °C / 1 saat – 5 °C / dk ısıtma hızı – 100 ml / dk N₂ akışında gerçekleştirilmiştir. Karbonizasyon işleminin ardından fırından çıkan Ceviz dış kabuğu 89.15 g olarak ölçülmüştür. Verim %33.87 olarak hesaplanmıştır.

Karbonizasyon işlemleri 500 °C / 1 saat – 5 °C/dk ısıtma hızı – 100 ml/dk N₂ akışı ve 500 °C / 1 saat – 10 °C/dk ısıtma hızı – 100 ml/dk N₂ akışı olmak üzere iki ayrı parametre altında uygulanmış olup AFDK3, AFDK8, CDK3 ve CDK8 kodlu numuneler elde edilmiştir.



Şekil 3.21 Karbonizasyon işlemlerinde kullanılan borusal reaktör ve çeker ocağı

Karbonizasyon işleminin yapıldığı deney düzeneği şekil 3.22’de verilmiştir.



Şekil 3.22. Karbonizasyon işleminin yapıldığı deney düzeneği

3.9.4. Aktivasyon işlemleri ve aktif karbon sentezleri

Karbonizasyon işlemlerinin ardından iki farklı kimyasal madde ile aktivasyon gerçekleştirilmiştir.

Bunlardan birincisi; Antep Fıstığı dış kabuğu ve ceviz dış kabuğundan 10'ar gr hassas terazide tartılıp alınarak 1:1, 1:2 ve 1:3 oranlarında KOH ile karıştırılarak 24 saat boyunca 105 °C sıcaklıktaki etüvde bekletilmiştir. Etüv sonrası yine Şekil 3.6'da görülen borusal reaktörde 10°C/dk ısıtma hızı ve azot ortamında 800°C'de 60dk bekletme süresinin ardından yine azot ortamında soğutma ile tamamlanmıştır. Aktivasyon sonrası 0.5N HCl aktive edilmiş numuneye eklenerek kaynatılmış ve saf su cihazından alınan sıcak deiyonize su ile defalarca kez yıkanmıştır. Tüm bu işlemlerin sonunda AFDK4, AFDK5, AFDK6, CDK4, CDK5 ve CDK6 kodlu aktif karbonlar elde edilmiştir.

İkinci etapta ise; Antep Fıstığı dış kabuğu ve ceviz dış kabuğundan öğütülmüş ve öğütülmemiş olmak üzere 200'er gr alınarak ZnCl₂ ile 1:1 oranında karıştırılarak 24 saat aktivasyon işlemine tabi tutulmasının ardından, borusal reaktörde ısıtma işlemine tabi tutulmuştur. Karbonizasyon işlemi, borusal reaktörde 10°C/dk ısıtma hızı ve azot ortamında 500°C'de 60dk bekletme süresinin ardından yine azot ortamında soğutma ile tamamlanmıştır. Aktivasyon sonrası 0.5N HCl aktive edilmiş numunelere eklenerek kaynatılmış ve saf su cihazından alınan sıcak deiyonize su ile defalarca kez yıkanmıştır. Yıkama işlemi aktif karbondaki Cl⁻ (Klorür) iyonu kalmadığından emin oluncaya kadar devam etmiştir. Aktif karbon içindeki Cl⁻ (Klorür) iyonunun kontrolü, yıkama işleminde

süzülen suya AgNO_3 (Gümüşnitrat) damlatılarak yapılmıştır. Yıkama işlemi bittikten sonra aktif karbonlar, etüvde 105°C 'de 24 saat süresince kurutulmuştur. Böylelikle AFDK9, AFDK10, CDK9 ve CDK10 kodlu aktif karbonlar elde edilmiştir.

Öğütme işlemlerden sonra aktif karbonlar deneysel çalışmalarda kullanılmak üzere desikatörde bekletilmek suretiyle ayrılmıştır. Öğütülen aktif karbonlar BET cihazına verilerek yüzey alanları hesaplandı.

3.9.5. Adsorpsiyon çalışmaları

Adsorpsiyon çalışmalarında kullanılmak üzere Merck marka Reactive Red 195 ve Reactive Blue 19 boyarmaddeleri temin edildi. Temin edilen boyarmaddeler 105°C 'de etüvde kurutulularak tamamen nemden arındırıldı.

Adsorpsiyon çalışmalarının tamamı çözeltinin doğal pH ortamında çalışılmıştır.

Reactive Blue 19 için 1 litrelik balon joje ile 1000 ppm'lik stok çözelti hazırlandı. Elde edilen stok çözeltilerden 50, 100, 150, 200, 250, 300, 500, 750 ve 1000 ppm'lik 100 ml çözeltiler elde edilerek 100 ml'lik erlenlere 100 ml konuldu. Daha sonra bu erlenlere agat havanda iyice öğütülen aktif karbonlardan 0.1 gram eklenerek çözelti magnet yardımıyla 1 saat karıştırılmaya bırakıldı. Bu süreçte olası buharlaşmayı önlemek için her erlenin ağzı parafilm ile sıkıca kapatıldı. 1 saat süre geçtiğinde karıştırma işlemi durduruldu ve her bir erlenden numune alınarak önce membran filtre yardımıyla süzülerek küvetlere bırakılarak UV-VİS cihazında ölçüm alındı. Elde edilen çözeltiler kalibrasyon grafiği dışarısında ise seyreltildi ve sonuç seyreltme faktörü ile çarpıldı.

Reactive Red 195 için 1 litrelik balon joje ile 1000 ppm'lik stok çözelti hazırlandı. Elde edilen stok çözeltilerden 50, 100, 150, 200, 250 ppm'lik 100 ml çözeltiler elde edilerek 100 ml'lik erlenlere 100 ml konuldu. Daha sonra bu erlenlere agat havanda iyice öğütülen aktif karbonlardan 0.1 gram eklenerek çözelti magnet yardımıyla 1 saat karıştırılmaya bırakıldı. Bu süreçte olası buharlaşmayı önlemek için her erlenin ağzı parafilm ile sıkıca kapatıldı. 1 saat süre geçtiğinde karıştırma işlemi durduruldu ve her bir erlenden numune alınarak önce membran filtre yardımıyla süzülerek küvetlere bırakılarak UV-VİS cihazında ölçüm alındı. Elde edilen çözeltiler kalibrasyon grafiği dışarısında ise seyreltildi ve sonuç seyreltme faktörü ile çarpıldı.

Sonuçlar aşağıdaki denklem ile hesaplandı.

$$q=((C_0-C)/V)w \quad (3.53)$$

Burada;

q = Adsorbe edilen boyarmadde miktarı (mg/g)

C_0 = Boyarmadde başlangıç konsantrasyonu (mg/L)

C = Ölçülen metilen mavisi miktarı (mg/L)

w = Aktif karbon miktarı (g)

V = Çözelti hacmi (L)' dir

3.9.6. Kinetik çalışmalar

Reactive Blue 19 için 1 litrelik balon joje ile 2000 ppm'lik stok çözelti hazırlandı. 2000 ppm'lik stok çözeltiden 1250 ppm'lik 1 litre çözelti hazırlandı. Hazırlanan çözelti 2 litrelik behere aktarıldı. Büyük magnet ile karışımı ayarlandı. İlk çalışma oda sıcaklığında gerçekleştirildi ve oda sıcaklığı ölçülerek sıcaklık yazıldı. Diğer deneyler su banyosunda 40°C ve 50°C sıcaklıklar altında gerçekleştirildi. İstenilen sıcaklığa ulaşılan çözeltilerin içerisine 1 gram belirlenen aktif karbon eklendi ve adsorpsiyon işlemi başlatıldı. Adsorpsiyon işlemleri hazırlanan çözeltilerin doğal pH'larında çalışılmıştır. Çözeltiden belirli aralıklarla numune alınarak önce membran filtre yardımıyla süzüldü ve UV-VIS cihazında ölçüldü. Kalibrasyon grafiği dışında kalan çözeltiler seyreltilerek ölçüm yapıldı ve sonuçlar zamana karşı adsorplanan miktar olarak tabloya geçirildi.

Reactive Red 195 için 1 litrelik balon joje ile 1000 ppm'lik stok çözelti hazırlandı. 1000 ppm'lik stok çözeltiden 250 ppm'lik 1 litre çözelti hazırlandı. Hazırlanan çözelti 2 litrelik behere aktarıldı. Büyük magnet ile karışımı ayarlandı. İlk çalışma oda sıcaklığında gerçekleştirildi ve oda sıcaklığı ölçülerek sıcaklık yazıldı. Diğer deneyler su banyosunda 40°C ve 50°C sıcaklıklar altında gerçekleştirildi. İstenilen sıcaklığa ulaşılan çözeltilerin içerisine 1 gram belirlenen aktif karbon eklendi ve adsorpsiyon işlemi başlatıldı. Adsorpsiyon işlemleri hazırlanan çözeltilerin doğal pH'larında çalışılmıştır. Çözeltiden belirli aralıklarla numune alınarak önce membran filtre yardımıyla süzüldü ve UV-VIS cihazında ölçüldü. Kalibrasyon grafiği dışında kalan çözeltiler seyreltilerek ölçüm yapıldı ve sonuçlar zamana karşı adsorplanan miktar olarak tabloya geçirildi.

3.9.7. Aktif karbon analizleri

Sentezlenen aktif karbonlar agat havanda iyice öğütölerek analiz için hazırlanmıştır. Öğütölün aktif karbonlar Leo EV040 marka taramalı elektron mikroskobu ile SEM örnekleri. Rigaku RadB-DMAX II bilgisayar kontrollü X-ışını diffraktometresi ile XRD örnekleri. Micromeritics marka Tristar 3000 ile BET sonuçları. CHNS-932 (LECO) Elementel Analiz Cihazı ile de Element analizleri ve IRTracer-100 Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopi cihazı ile FT-IR analizleri yapılmıştır.



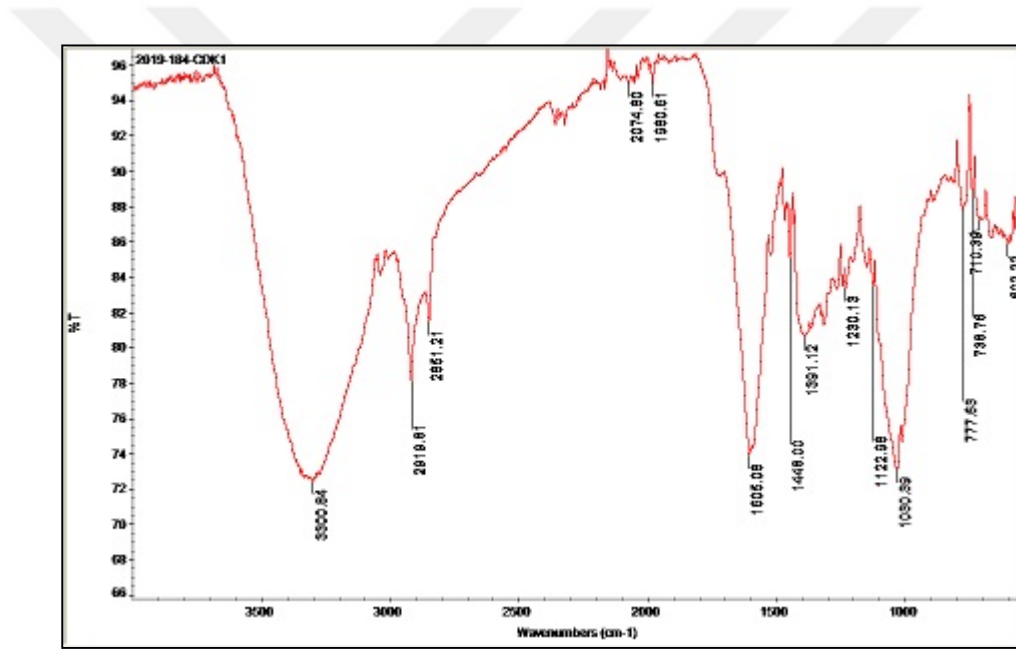


4. ARAŞTIRMA VE BULGULAR

4.1. Hammadde Analizleri

4.1.1. Ceviz dış kabuğu (CDK1)

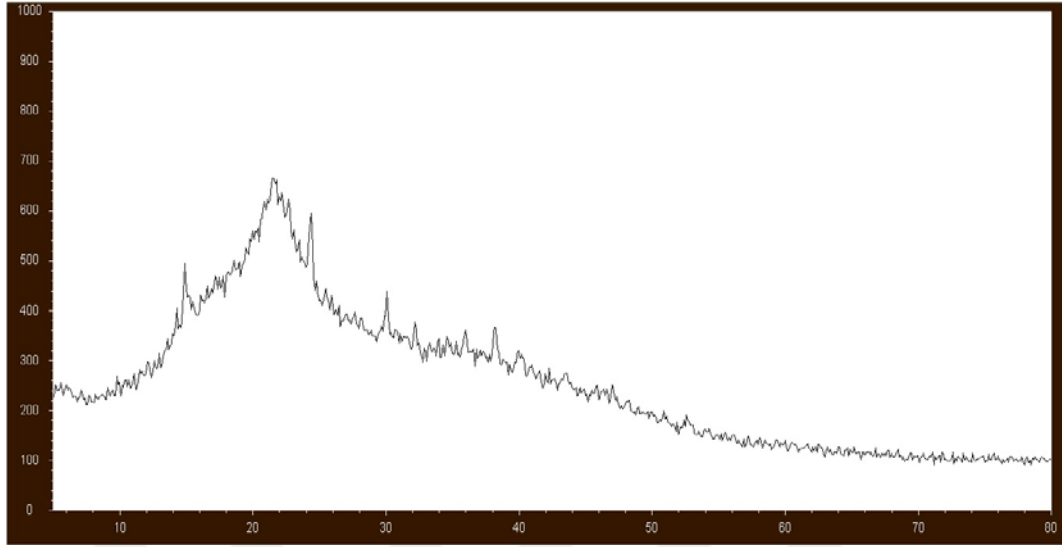
Ham Ceviz dış kabuğunun FTIR, XRD, Elementel Analizi ve SEM yöntemleriyle analizi gerçekleştirilmiş ve yapısı ortaya konulmuştur. Ceviz dış kabuğunun FTIR spektrumu şekil 4.1’de gösterilmiştir.



Şekil 4.1. Ceviz dış kabuğunun FTIR spektrumu.

Numunenin FTIR spektrumuna bakıldığında; 3300 cm^{-1} civarında görülen yayvan pik suya ait —OH ve aromatik ve inorganik yapıdaki —OH gruplarına ait gerilmelere aittir. 2850 ve 2919 cm^{-1} civarında görülen pik alifatik C-H gerilimlerine ait olup, 3000 cm^{-1} civarında zayıfda olsa görülen pik aromatik C-H gerilmelerine aittir. 1605 cm^{-1} civarında görülen geniş keskin pik lignin yapısındaki aromatik halka gerilmesi yanında C=O grubuna ait gerilmelere aittir. 1030 cm^{-1} civarında görülen pik ise organik C-O, C-O-C ve inorganik yapıdaki M-O, M-O-M yapılarına aittir (Socrates, 2001)

Ham Ceviz Dış Kabuğunun XRD spektrumu şekil 4.2’de gösterilmiştir.



Şekil 4.2. Ceviz dış kabuğu XRD spektrumu.

Ham Ceviz dış kabuğunun XRD sonuçlarına bakıldığında; numunenin büyük oranda amorf yapıda olduğu ve kristalin yapılarıda içerdiği görülmektedir. Makromoleküler yapı olarak tek bir homojen yapı olduğu ifade edilebilir. Yapı yarı kristalin yapıdadır.

Ham Ceviz Dış Kabuğuna ait Elementel Analiz sonucu çizelge 4.1’de verilmiştir.

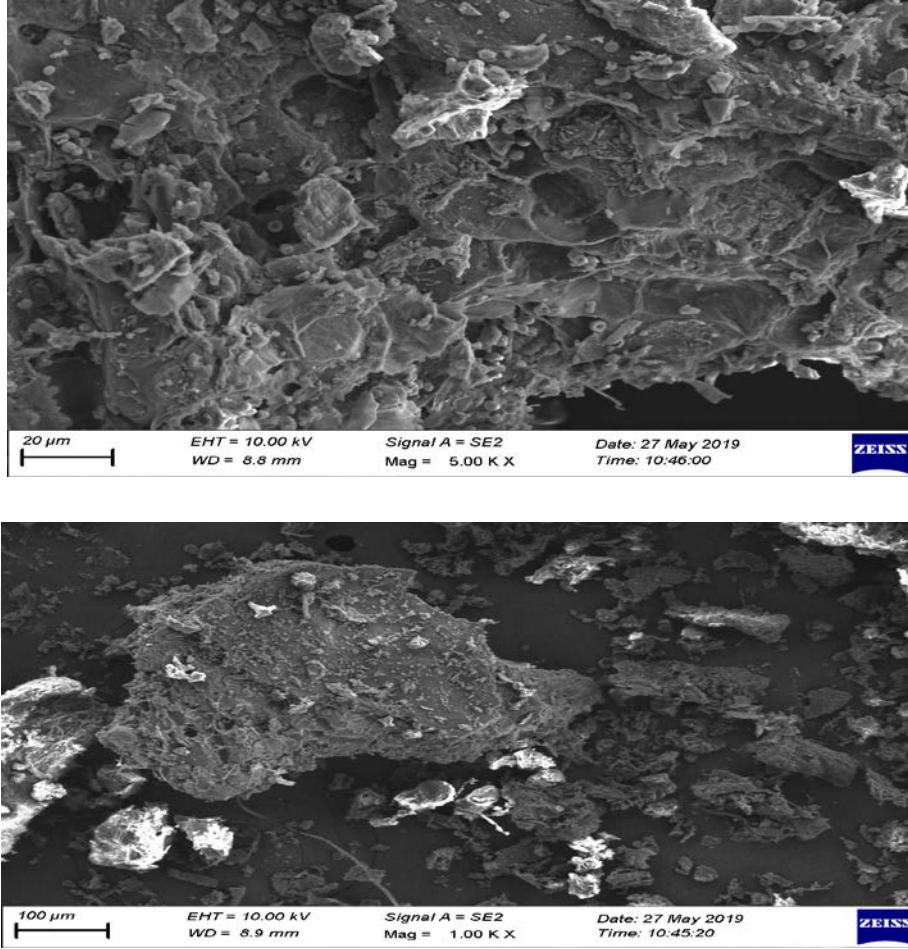
Çizelge 4.1. Ceviz dış kabuğu elementel analiz sonucu

Element Adı	Miktar (% m/m)
Azot (N)	1.022
Karbon (C)	40.479
Hidrojen (H)	4.703
Kükürt (S)	-
Oksijen* (O)	53.795

(*: Farktan hesaplanmıştır.)

Ceviz Dış Kabuğunda belirlenen karbon miktarının fazlalığı biyokütle atığının aktif karbon sentezi için iyi bir hammadde olduğunu göstermektedir.

Ham Ceviz Dış Kabuğuna ait SEM görüntüleri şekil 4.3’te gösterilmiştir.

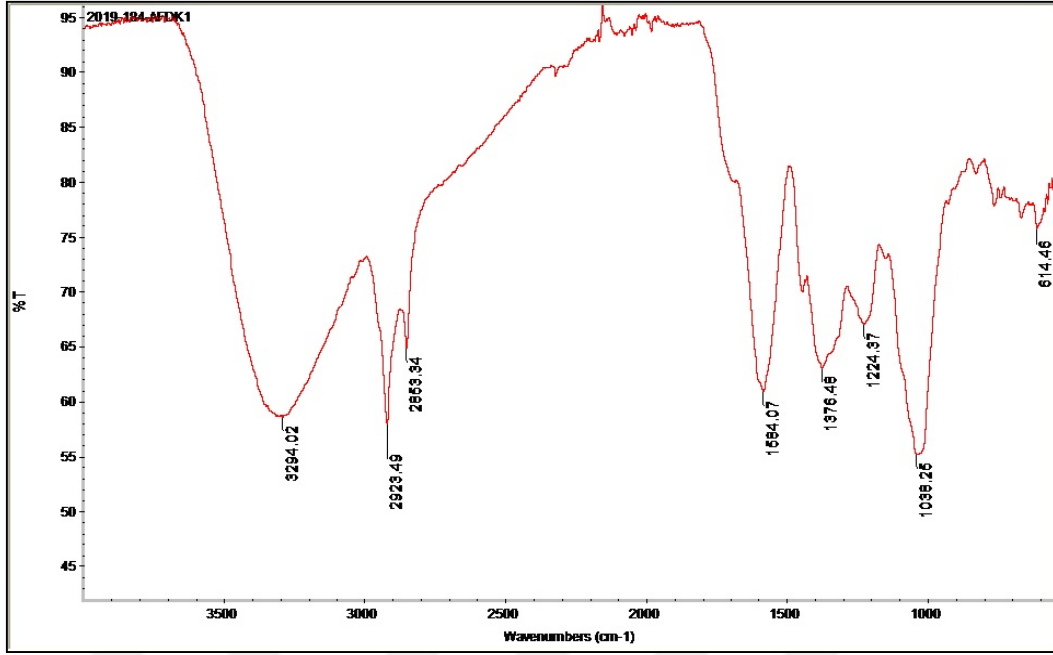


Şekil 4.3. Ceviz dış kabuğuna ait SEM görüntüleri.

Ham ceviz dış kabuğu (CDK1) SEM görüntüleri incelendiğinde, ham örneğin oldukça homojen yapıda olduğu görülmektedir. Gözeneklerin makro gözenek boyutunda olduğu ve yapı içerisinde homojen dağıldığı görülmektedir.

4.1.2. Antep fıstığı dış kabuğu (AFDK1)

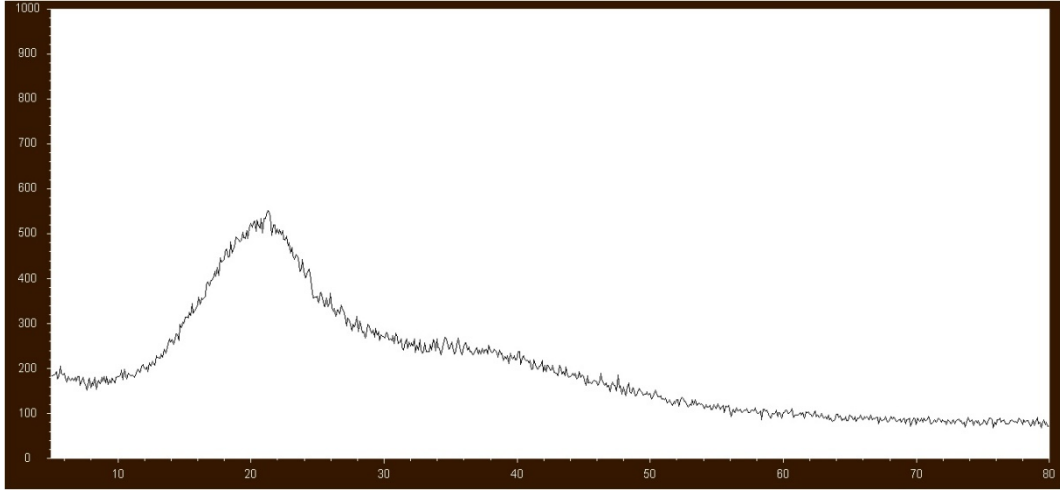
Ham Antep fıstığı dış kabuğunun FTIR, XRD, Elementel Analiz ve SEM analizleri gerçekleştirilmiş ve yapısı ortaya konulmuştur. Antep fıstığı dış kabuğunun FTIR spektrumu şekil 4.4'te gösterilmiştir.



Şekil 4.4. Antep fıstığı dış kabuğunun FTIR spektrumu.

Numunenin FTIR spektrumuna incelendiğinde ; 3294 cm^{-1} civarında görülen yayvan pik suya ait $-\text{OH}$ ve aromatik ve inorganik yapıdaki $-\text{OH}$ gruplarına ait gerilmelere aittir. 2853 ve 2923 cm^{-1} civarında görülen pik alifatik C-H gerilimlerine ait olup. 3000 cm^{-1} civarında zayıfda olsa görülen pik aromatik C-H gerilmelerine aittir. 1584 cm^{-1} civarında görülen geniş keskin pik lignin yapısındaki aromatik halka gerilmesi yanında C=O grubuna ait gerilmelere aittir. 1376 cm^{-1} civarındaki pik selülozik yapının tümüne ait C-H gerilmesine aittir. 1038 cm^{-1} civarında görülen pik ise organik C-O, C-O-C ve inorganik yapıdaki M-O, M-O-M yapılarına aittir (Huang ve Zhao, 2016).

Ham Antep fıstığı dış kabuğunun XRD Analiz sonucu şekil 4.5'te gösterilmiştir.



Şekil 4.5. Antep fıstığı dış kabuğunun XRD spektrumu.

Ham Antep Fıstığı dış kabuğunun XRD analizine bakıldığında; numunenin amorf yapıda olduğu. Antep fıstığı dış kabuğunun büyük oranda amorf ve azda olsa kristalin bölgeler içerdiği ifade edilebilir. Ayrıca iki farklı makromoleküler grup varlığından söz edilebilir.

Ham Antep Fıstığı Dış Kabuğunun Elementel Analiz sonucu çizelge 4.2’de gösterilmiştir.

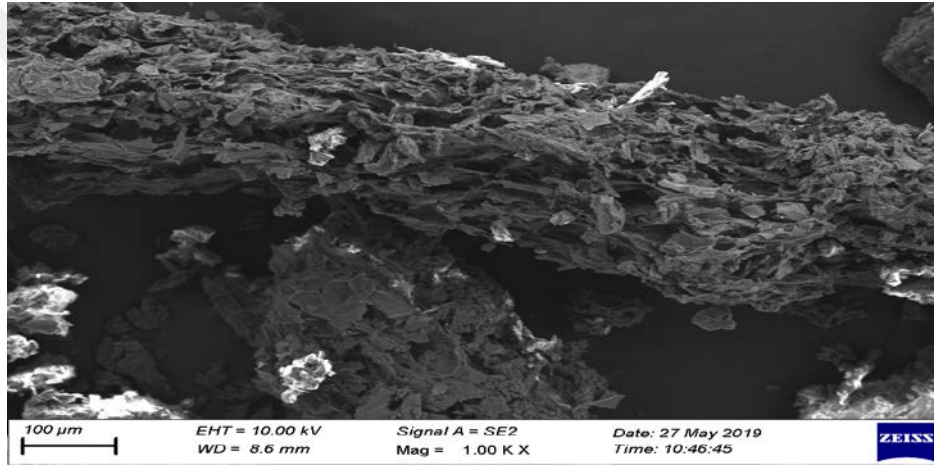
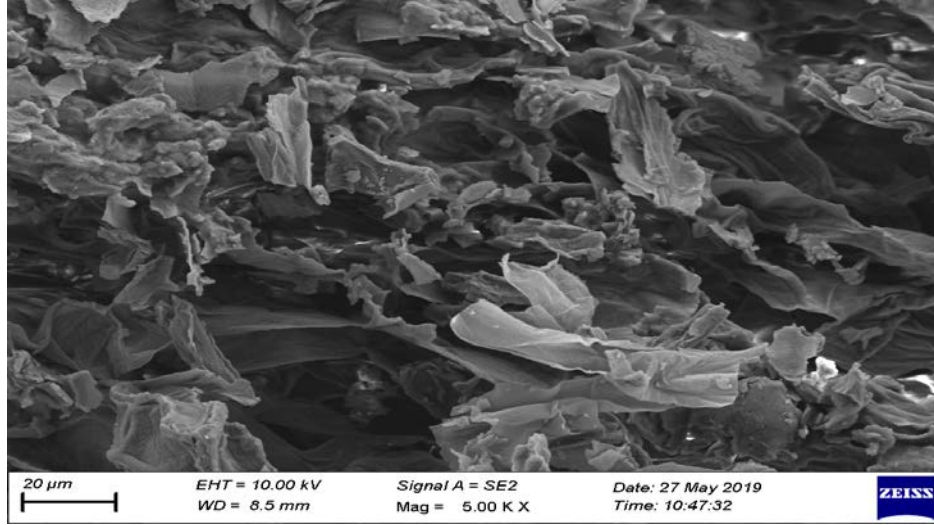
Çizelge 4.2. Antep fıstığı dış kabuğu elementel analiz sonucu

Element Adı	Miktar (% m/m)
Azot	2.633
Karbon	45.542
Hidrojen	5.586
Kükürt	-
Oksijen*	46.239

(* Farktan hesaplanmıştır)

Antep fıstığı dış kabuğunda belirlenen karbon miktarının fazlalığı biyokütle atığının aktif karbon sentezi için iyi bir hammadde olduğunu göstermektedir.

Antep Fıstığı Dış Kabuğuna ait SEM görüntüleri şekil 4.6’da gösterilmiştir.



Şekil 4.6. Antep fıstığı dış kabuğuna ait SEM görüntüleri

Ham Antep fıstığı dış kabuğunun (AFDK1) SEM görüntüleri incelendiğinde, düzlemsel katmanlı bir yapıya sahip olduğu görülmektedir.

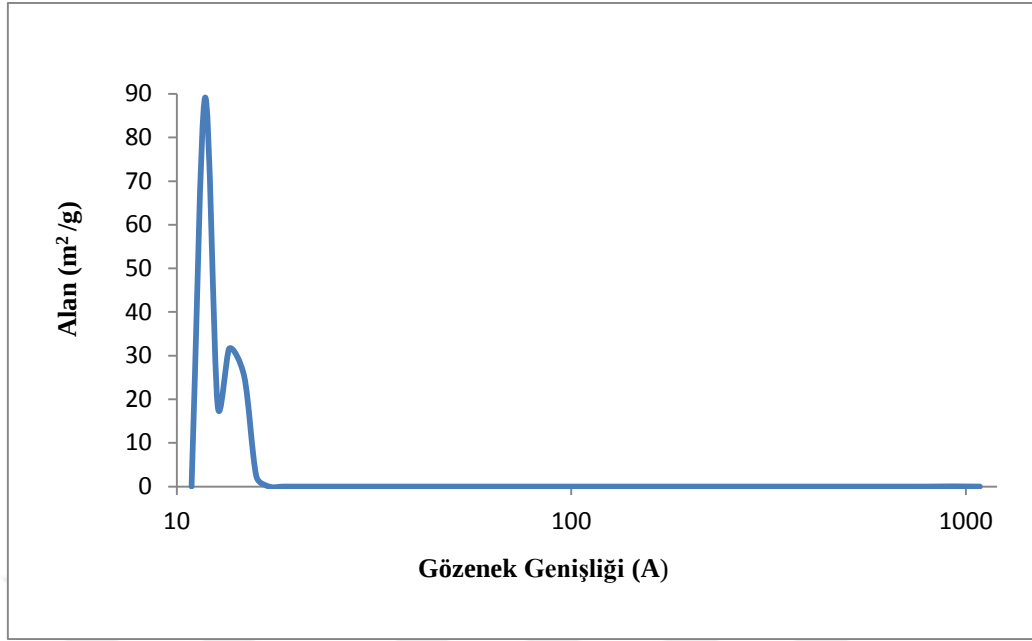
4.2. Antep Fıstığı Dış Kabuğundan Aktif Karbon Sentezi ve Analiz Sonuçları

Bölüm 3.3.4'te belirtildiği üzere iki farklı kimyasal ve farklı karıştırma oranlarıyla hazırlanan aktif karbonların öncelikli olarak BET cihazı yardımıyla yüzey alanları ve içerdiği gözeneklerin yapısı belirlenmiştir.

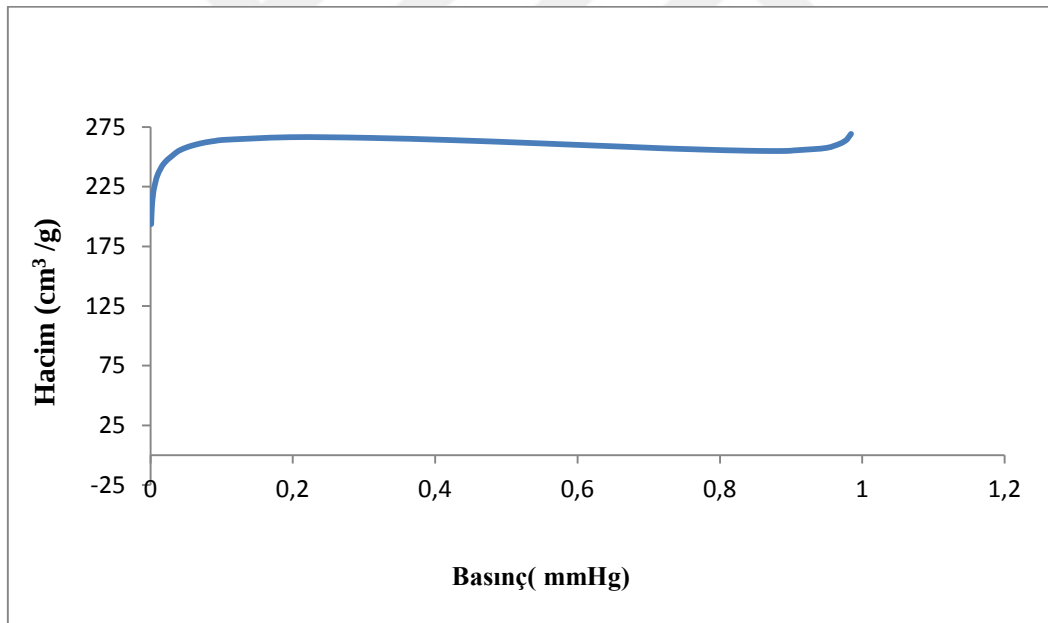
Çizelge 4.3. Antep Fıstığı Dış Kabuğundan Elde Edilen Aktif Karbonların BET Sonuçları

	S_{BET} (m^2/g)	S_{mikro} (m^2/g)	S_{mezo} (m^2/g)	V_T (cm^3/g)	V_{mikro} (cm^3/g)	V_{mezo} (cm^3/g)	dp (nm)
AFDK4 (KOH 1:1 800°C – 1 saat 10°C/dk ısıtma 100ml/dk N_2)	788.407	719.979	68.428	0.41	0.38	0.03	2.08
AFDK5 (KOH 1:2 800°C – 1 saat 10°C/dk ısıtma 100ml/dk N_2)	1282.14	1036.28	245.85	0.649	0.564	0.058	2.02
AFDK6 (KOH 1:3 800°C – 1 saat 10°C/dk ısıtma 100ml/dk N_2)	1324.23	937.09	387.14	0.685	0.529	0.11	2.06
AFDK9 (Öğütülmemiş $ZnCl_2$ 1:1 500°C – 1 saat 10°C/dk ısıtma 100ml/dk N_2)	449.02	354.91	94.11	0.19	0.12	-	8.66
AFDK10 (Öğütülmüş $ZnCl_2$ 1:1 500°C – 1 saat 10°C/dk ısıtma 100ml/dk N_2)	445.33	350.78	95.63	0.19	0.13	-	8.41

Antep Fıstığı Dış Kabuğundan KOH ile 1:1 oranında muamele edilerek aktive edilen aktif karbon AFDK4'e ait BET analiz sonuçları şekil 4.7 ve 4.8'de gösterilmiştir.



Şekil 4.7. AFDK4'e ait gözenek boyut dağılım grafiği.

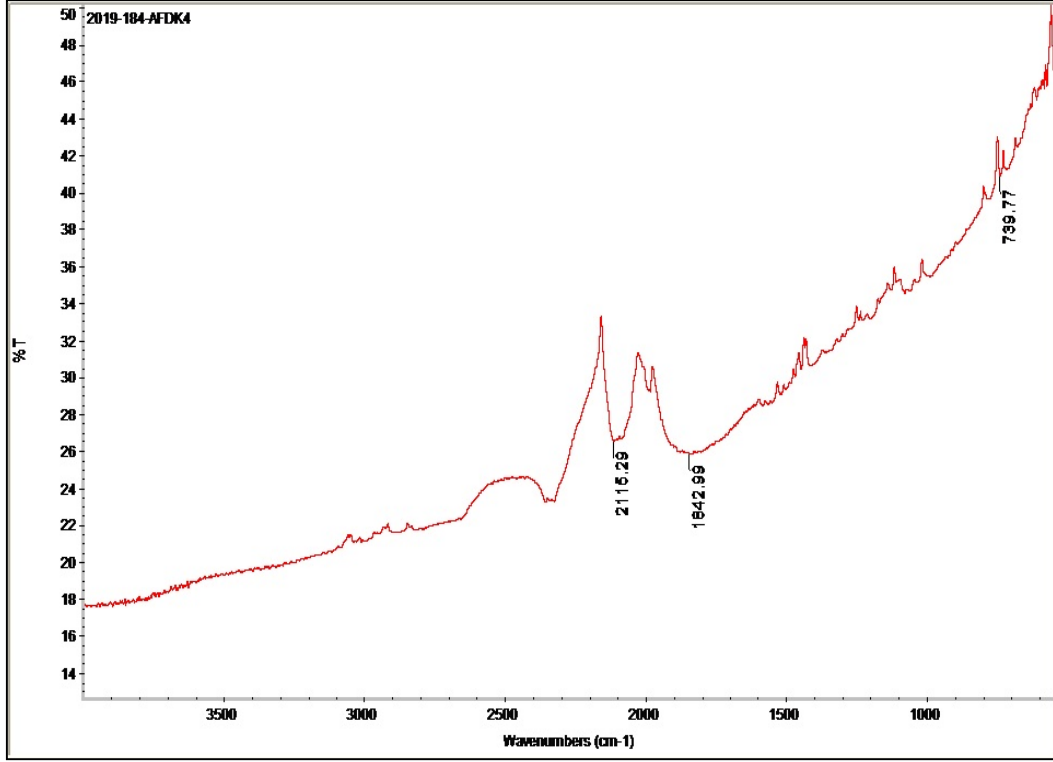


Şekil 4.8. AFDK4'e ait N_2 adsorpsiyonu izoterm grafiği.

Azot adsorpsiyon izotermi çizilen AFDK4 aktif karbonu için, bağıl basıncın (P/P_0) 0 ile 1 aralığında değişmekte olduğu görülmektedir. Azot adsorplama kapasitesi aktif karbonun yüzey alanına bağlı olarak değişmektedir. Adsorpsiyon izotermi referans alındığında bu grafiğin Tip1 olarak adlandırılan adsorpsiyon grafiğine benzediği görülmüştür. Tip1 grafiğinin özelliği yapısında fazla oranda mikro gözenekler

içermesidir. Aktif karbon üzerine sevk edilen azot ilk önce mikro gözenekleri dolduracaktır. Böylece grafikte bir artış görülecektir. Ardından mikro gözeneklerin dolmasıyla adsorpsiyon sonlanacak ve grafik lineer şekilde devam edecektir.

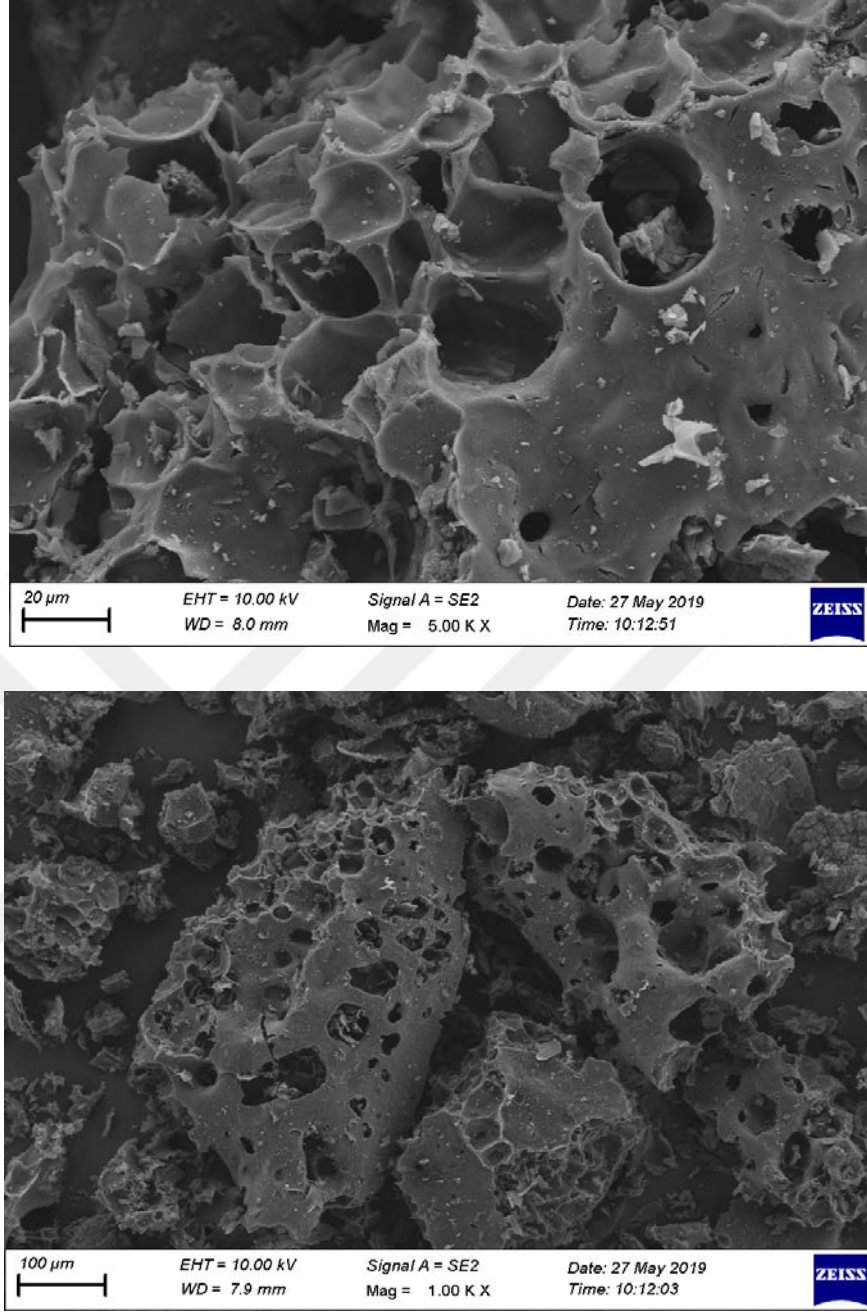
Antep Fıstığı Dış Kabuğundan KOH ile 1:1 oranında muamele edilerek aktive edilen aktif karbon AFDK4'e ait FTIR Spektrumu Şekil 4.9'da verilmiştir.



Şekil 4.9. AFDK4'e ait FTIR spektrumu.

AFDK4'e ait FTIR spektrumu incelendiğinde; 2115 cm^{-1} de görülen pik $\text{N}=\text{C}=\text{S}$ grubuna ait olup. 1842 cm^{-1} de görülen yayvan pik ise aromatik bileşiklerin C-H bükmesinden kaynaklandığı şeklinde yorumlanmıştır. 739 cm^{-1} de görülen zayıf pik ise güçlü C-H yapılarına aittir (Schwanninger ve ark.. 2004).

Antep Fıstığı Dış Kabuğundan KOH ile 1:1 oranında muamele edilerek aktive edilen aktif karbon AFDK4'e ait SEM görüntüleri Şekil 4.10'da verilmiştir.



Şekil 4.10. AFDK4'e ait SEM görüntüleri.

AFDK4'e ait SEM görüntüleri incelendiğinde; ham numuneye göre mikro gözeneklerin oluşmaya başladığı ve aktif karbonun yüzeyinin gözenekli bir hal aldığı görülmektedir.

Antep Fıstığı Dış Kabuğundan KOH ile 1:1 oranında muamele edilerek aktive edilen aktif karbon AFDK4'e ait Elementel Analiz sonuçları Çizelge 4.4'te gösterilmiştir.

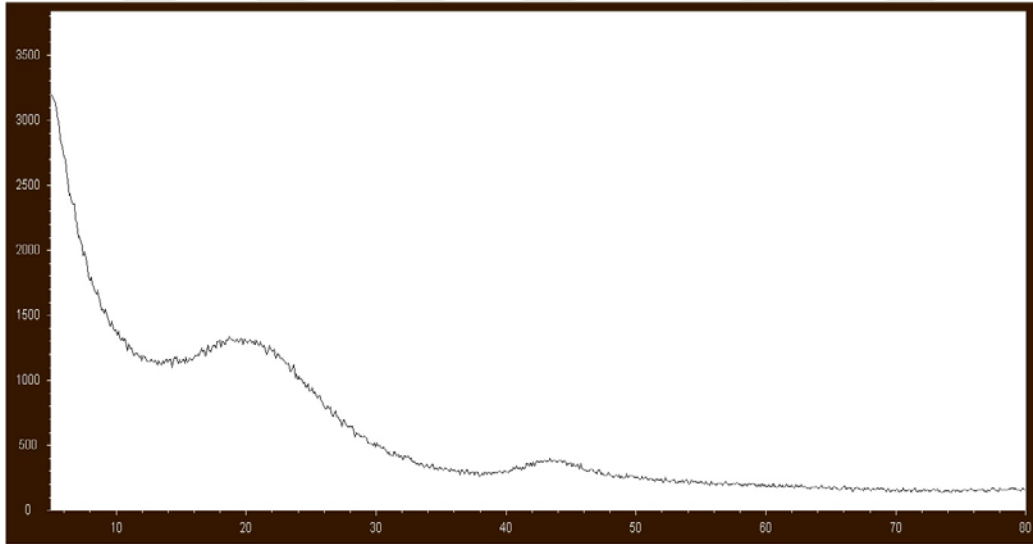
Çizelge 4.4. AFDK4'e ait elementel analiz sonuçları

Element Adı	Miktar (% m/m)
Azot (N)	0.482
Karbon (C)	70.590
Hidrojen (H)	1.172
Kükürt (S)	-
Oksijen*(O)	27.765

(* Farktan hesaplanmıştır)

Çizelge 4.4. incelendiğinde kimyasal aktivasyon sonucu karbon miktarının yaklaşık %55 oranında zenginleştiği görülmektedir. Buna karşılık oksijen oranı büyük oranda azalmış olup bu durum KOH aktivasyon mekanizması ile de uyusmaktadır.

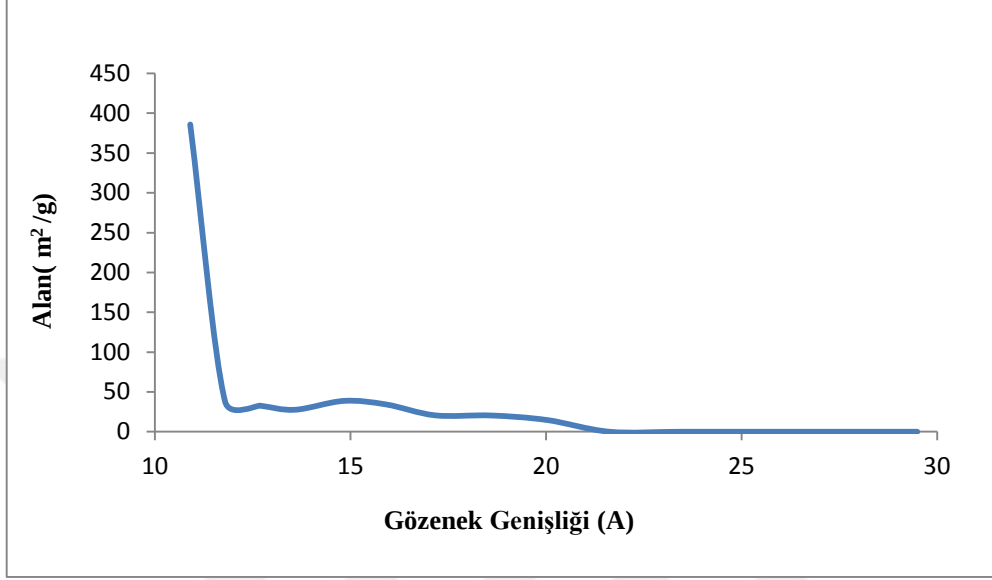
Antep Fıstığı Dış Kabuğundan KOH ile 1:1 oranında muamele edilerek aktive edilen aktif karbon AFDK4'e ait XRD Spektrumu Şekil 4.11'de gösterilmiştir.



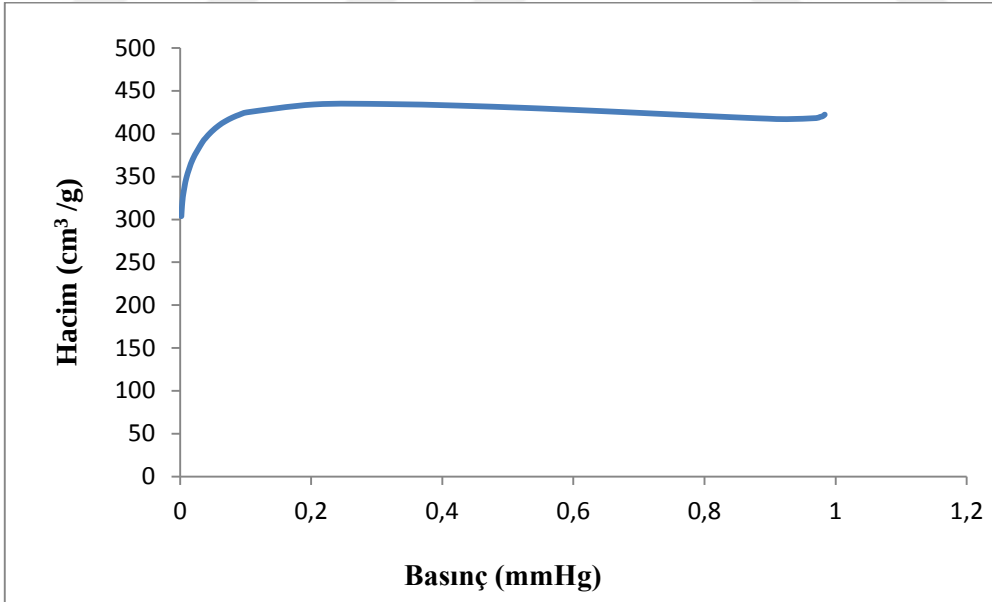
Şekil 4.11. AFDK4'e ait XRD spektrumu.

Numunenin XRD Spektrumu incelendiğinde, AFDK4'ün büyük oranda amorf bir yapıya sahip olduğu, ham örnek için mevcut iki makromoleküler grubun 20 ve 45 2θ pik maksimumunda belirgin şekilde ortaya çıktığı görülmektedir. Grafitik ve grafen yapı oluşumu bu iki yayvan pik varlığı ile ortaya çıkmaktadır.

Antep Fıstığı Dış Kabuğundan KOH ile 1:2 oranında muamele edilerek aktive edilen aktif karbon AFDK5'e ait BET Analiz Sonuçları şekil 4.12 ve 4.13'te gösterilmiştir.



Şekil 4.12. AFDK5'e ait gözenek boyut dağılım grafiği.

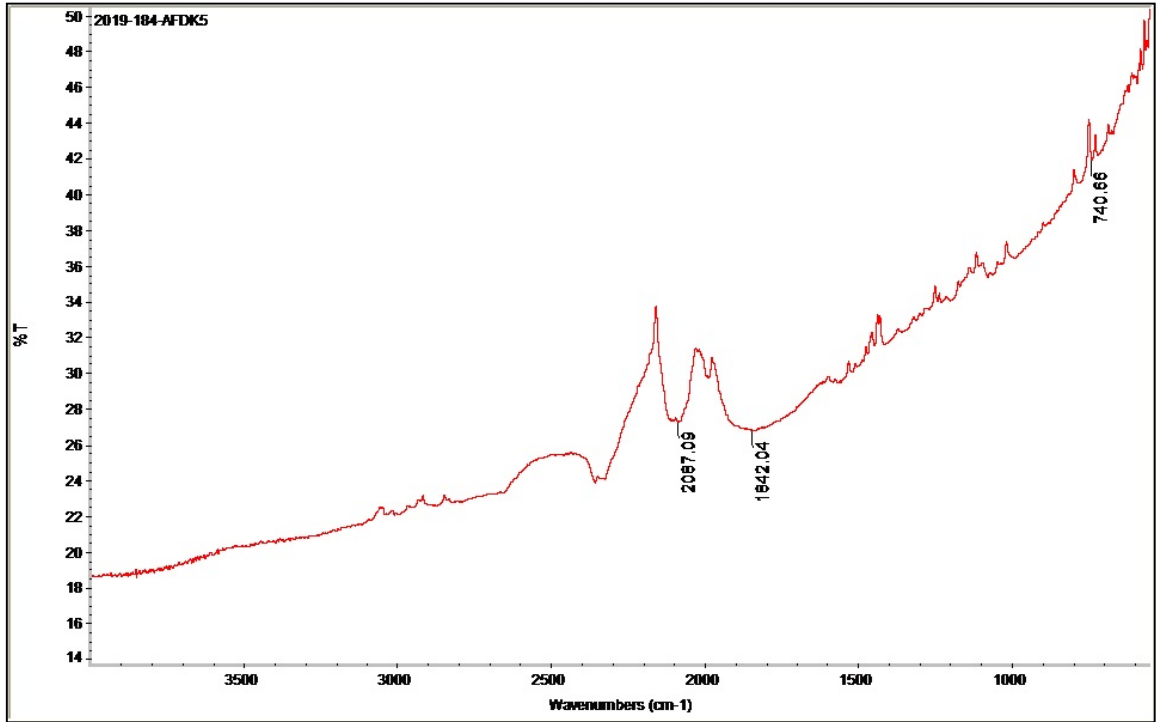


Şekil 4.13. AFDK5'e ait N₂ adsorpsiyonu izoterm grafiği.

AFDK5'e ait N₂ adsorpsiyonu izoterm grafiği incelendiğinde bu grafiğin Tip1 olarak adlandırılan adsorpsiyon grafiğine benzediği görülmüştür. Tip1 grafiğinin özelliği

içeriğinde yüksek oranda mikro gözenekler barındırmasıdır. Çizelge 4.3.'te görüleceği üzere mikro gözeneklerin makro gözeneklerden neredeyse 4 kat daha fazla yer kapladığı belirtilmiştir. Sıvı azot ilk önce mikro gözenekleri dolduracaktır. Böylece grafikte bir artış görülecektir. Ardından mikro gözeneklerin dolmasıyla adsorpsiyon sonlanacak ve grafik lineer şekilde devam edecektir.

Antep Fıstığı Dış Kabuğundan KOH ile 1:2 oranında muamele edilerek aktive edilen aktif karbon AFDK5'e ait FTIR Spektrumu Şekil 4.14'te gösterilmiştir.

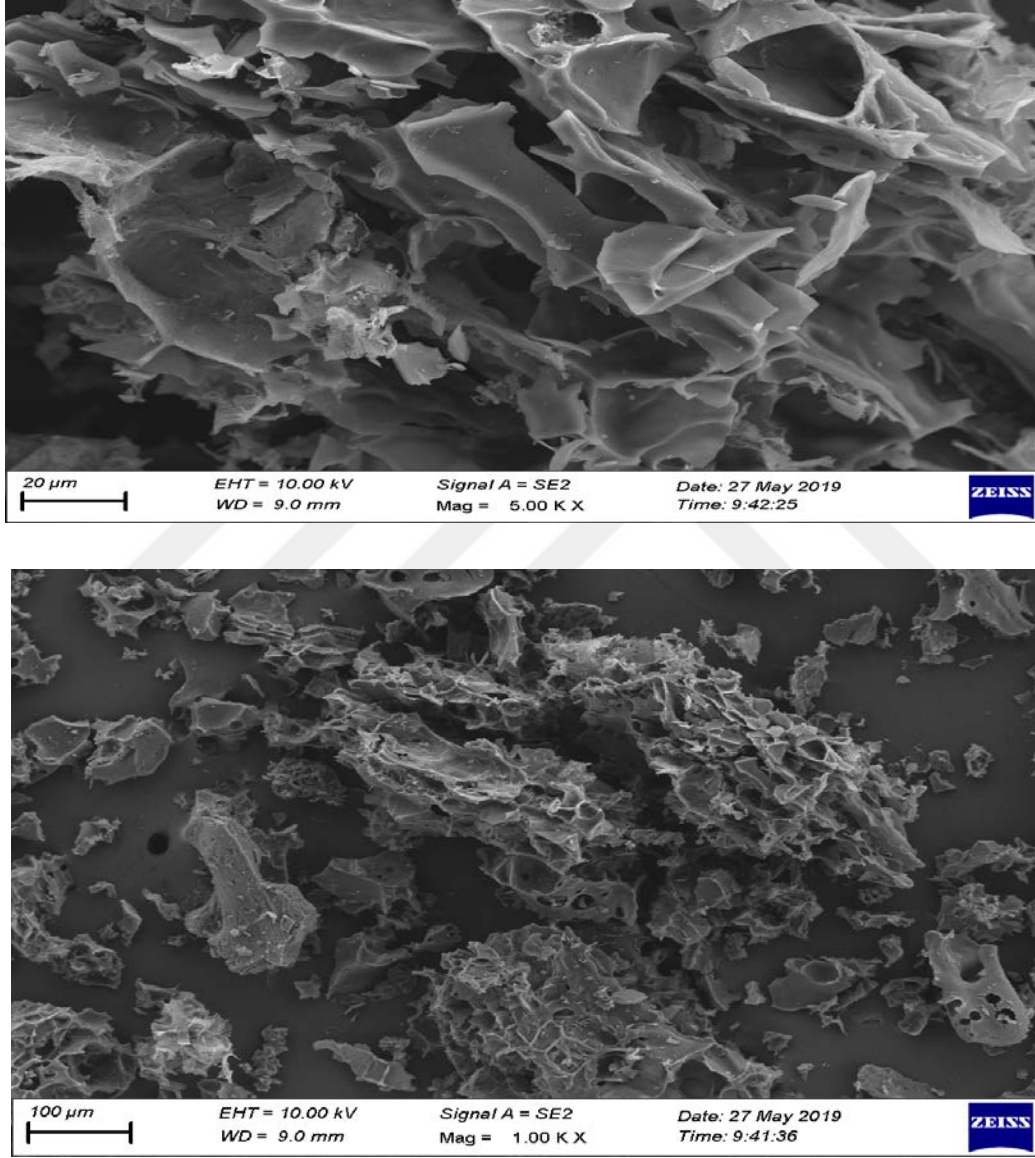


Şekil 4.14. AFDK5'e ait FTIR spektrumu.

Numuneye ait FTIR spektrumu incelendiğinde; hammaddeye ait yapının tamamen bozulduğunu ve yeni bir yapısal düzenlenme sonucu malzeme oluşumunun gerçekleştiği ifade edilebilir. 2900-2830 cm⁻¹ civarında zayıfta olsa görünen pik simetrik ve asimetrik C-H ile CH₂ gerilmelerine aittir (Boukir ve ark., 2019). Grafen ve grafitik yapılarda bu gerilmeler mevcuttur. Toplam yapıda oksijenin düşük çıkması sonuç ürünün fonksiyonel grupları az miktarda içerdiği sonucu göstermektedir. Ancak 1000 cm⁻¹ civarındaki pik C-O, C-O-C ile M-O gerilmelerine ait grupların varlığını göstermektedir (Huang ve Zhao, 2016).

Antep Fıstığı Dış Kabuğundan KOH ile 1:2 oranında muamele edilerek aktive edilen aktif karbon AFDK5'e ait SEM görüntüleri Şekil 4.15'te gösterilmiştir.

SEM görüntüsü XRD için yapılan yorumu desteklemektedir. Grafit ve/veya grafene ait katmanlı yapı ve gözeneklilik açıkça görülmektedir. Yağı içerisinde gözeneklilik homojen olmayıp gözenek boyut dağılımı sonuçlarını desteklemektedir.



Şekil 4.15. AFDK5'e ait SEM görüntüleri.

Antep Fıstığı Dış Kabuğundan KOH ile 1:2 oranında muamele edilerek aktive edilen aktif karbon AFDK5'e ait Elementel Analiz sonuçları Çizelge 4.5'te gösterilmiştir.

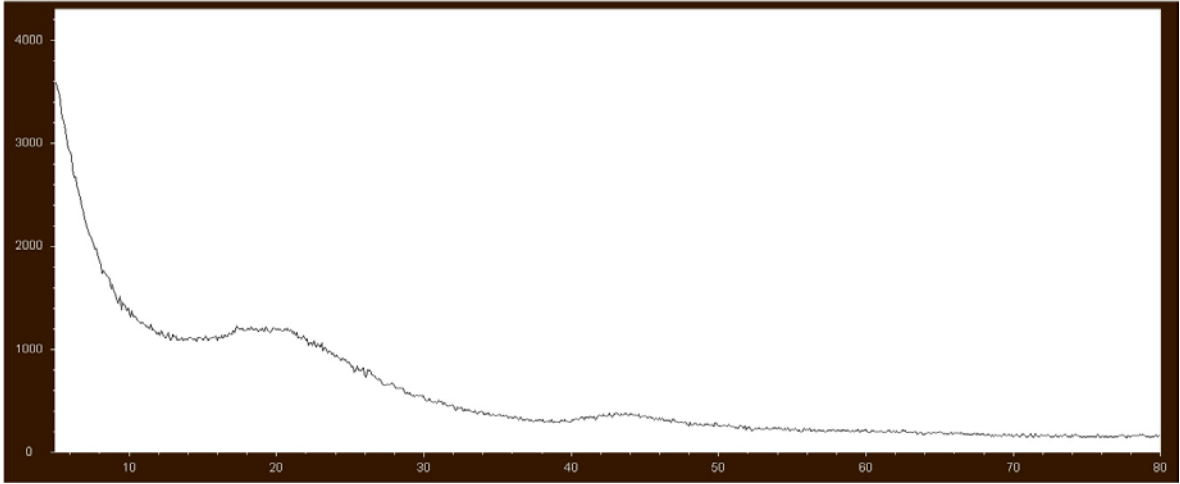
Çizelge 4.5. AFDK5'e ait elementel analiz sonuçları

Element Adı	Miktar (% m/m)
Karbon (C)	91.116
Hidrojen (H)	1.236
Kükürt (S)	-
Oksijen*(O)	7.648

(* Farktan hesaplanmıştır)

Çizelge 4.5. incelendiğinde KOH oranı 1:2 olduğunda karbon oranı yaklaşık %100 oranında artmış göstermiştir. Buna karşılık oksijen oranı ham numuneye nazaran %83 oranında azalma görülmektedir. Azotunda tamamen uzaklaştığı düşünüldüğünde karbondaki artış beklenen bir sonuçtur. Bu değişim KOH'in etki mekanizması ile uyusmaktadır.

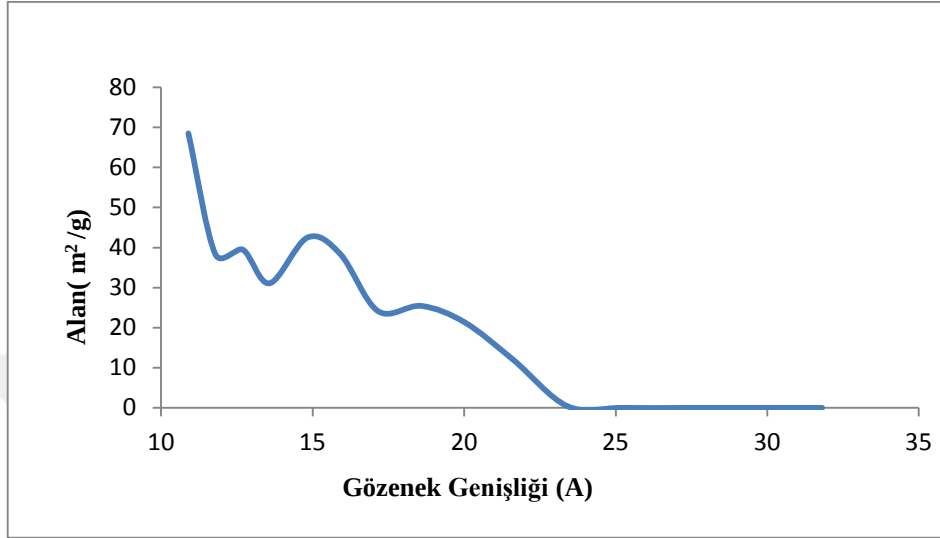
Antep Fıstığı Dış Kabuğundan KOH ile 1:2 oranında muamele edilerek aktive edilen aktif karbon AFDK5'e ait XRD Spektrumu şekil 4.16'da gösterilmiştir.



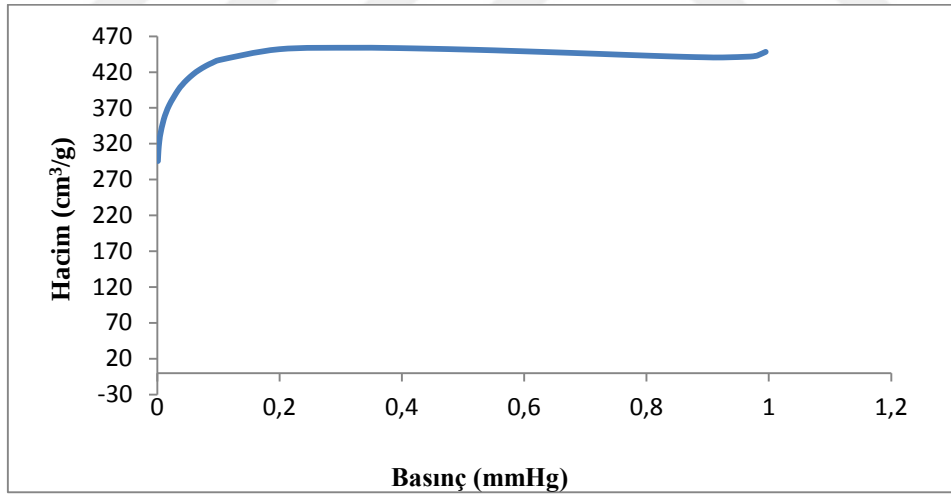
Şekil 4.16. AFDK5'e ait XRD spektrumu.

Şekil 4.16'de AFDK5'e ait XRD Spektrumu incelendiğinde; artan KOH ile yapının tamamen amorf olmaya başladığı ve iki makromoleküler grubun belirgin olduğu görülmektedir. Grafen ve grafitik yapı aktif karbonun temel yapısını oluşturmaktadır. Pik maksimumları KOH 1:1 oranı için elde edilen aktif karbon örneği ile aynıdır.

Antep Fıstığı Dış Kabuğundan KOH ile 1:3 oranında muamele edilerek aktive edilen aktif karbon AFDK6'ya ait BET analiz sonuçları şekil 4.17 ve 4.18'de gösterilmiştir.

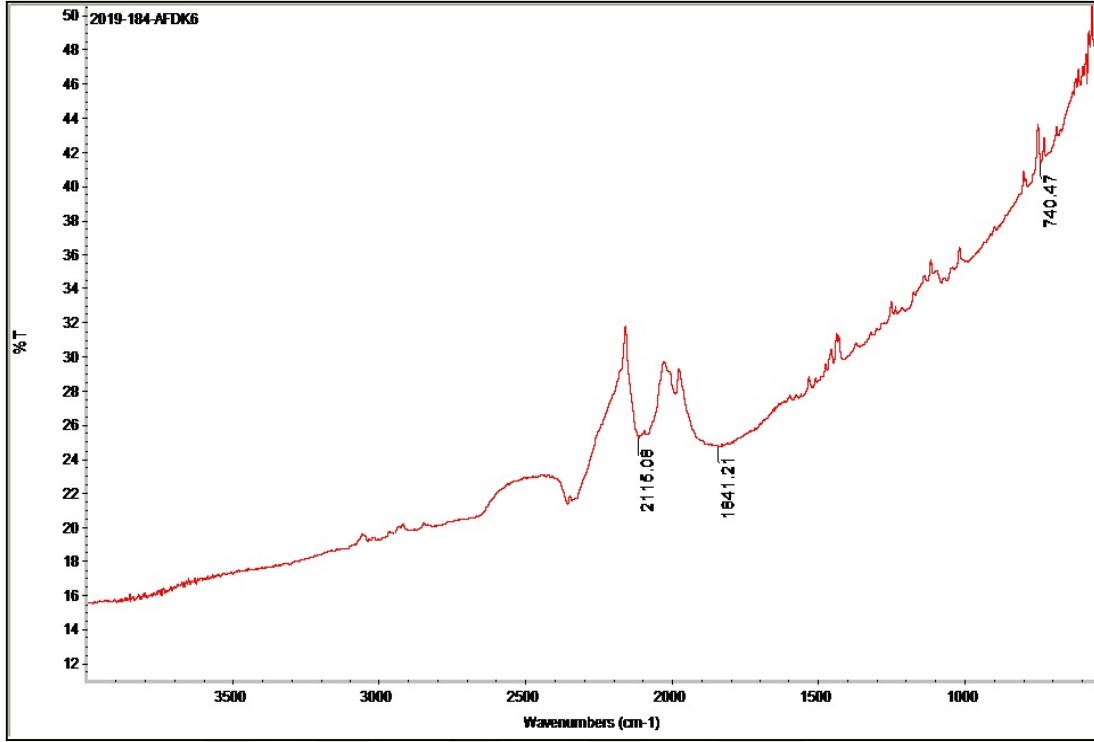


Şekil 4.17. AFDK6'ya ait gözenek boyut dağılım grafiği.



Şekil 4.18. AFDK6'ya ait N₂ adsorpsiyonu izoterm grafiği.

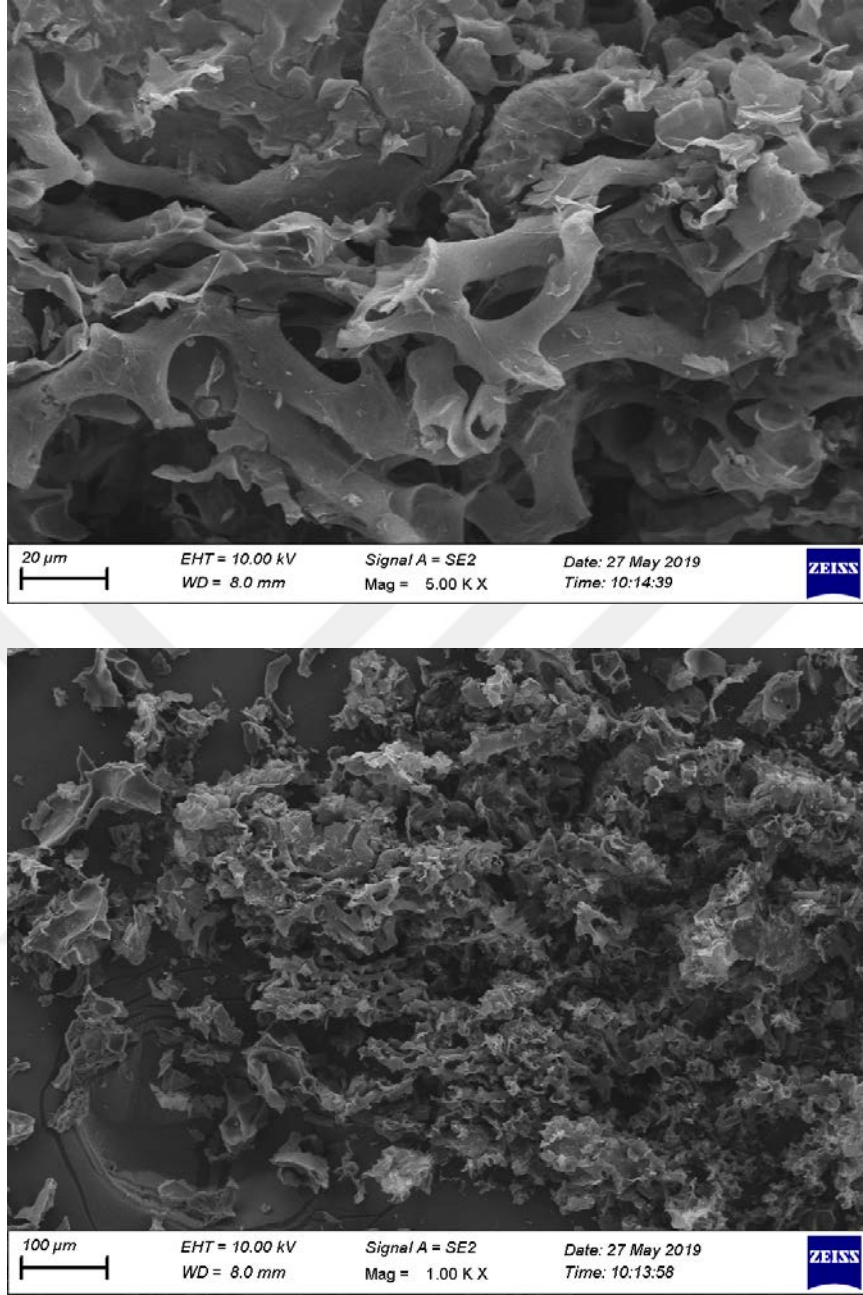
Numuneye ait N₂ adsorpsiyonu izoterm grafiği incelendiğinde; çizelge 4.3'te yer alan verilerinde destekleyeceği üzere mikro gözeneklerin yapıda yüksek miktarda bulunduğunu, bu nedenden dolayı grafiğin parabolik olarak yükseldiğini, mikro gözeneklerin azot adsorplamasının bitmesinin ardından yatay seyrine devam ettiğini göstermektedir.



Şekil 4.19. AFDK6'ya ait FTIR spektrumu.

AFDK6'ya ait FTIR spektrumu incelendiğinde, AFDK4 ve AFDK5 ile benzer pikleri verdiği görülmüştür. Bunun nedeni her üç aktif karbonun da sentezinde KOH ile kimyasal aktive edilmesidir.

Antep Fıstığı Dış Kabuğundan KOH ile 1:3 oranında muamele edilerek aktive edilen aktif karbon AFDK6'ya ait SEM görüntüleri Şekil 4.20'de gösterilmiştir.



Şekil 4.20. AFDK6'ya ait SEM görüntüleri.

AFDK6'ya ait SEM görüntüleri incelendiğinde; grafit yada grafene bağlı katmanlı yapı açık bir biçimde görülmekte, yine mikro gözeneklerin mezo gözeneklere göre daha fazla yer kapladığı anlaşılmaktadır.

Antep Fıstığı Dış Kabuğundan KOH ile 1:3 oranında muamele edilerek aktive edilen aktif karbon AFDK6'ya ait Elementel Analiz sonuçları Çizelge 4.6'da gösterilmiştir.

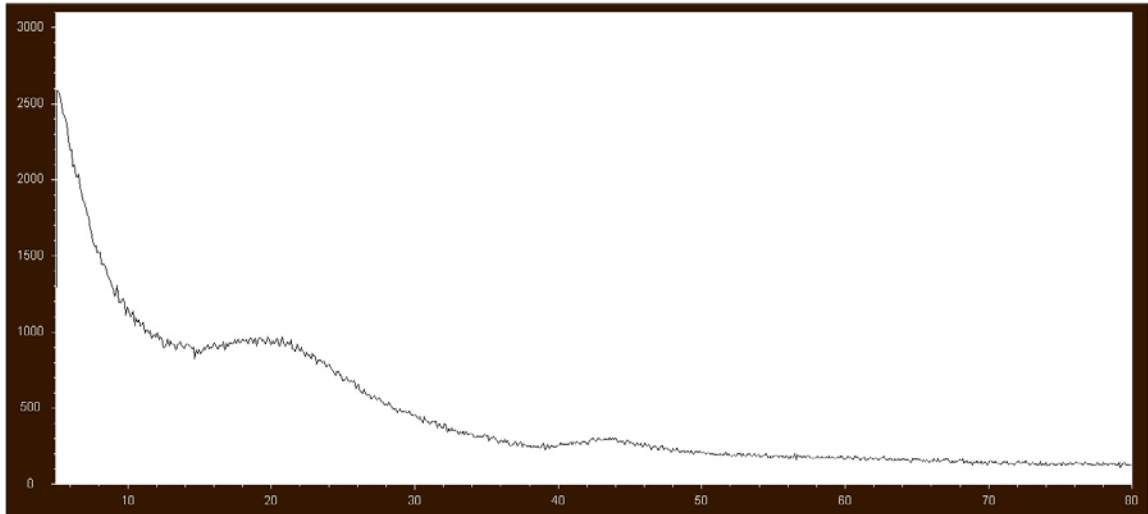
Çizelge 4.6. AFDK6'ya ait elementel analiz sonuçları

Element Adı	Miktar (% m/m)
Azot (N)	0.509
Karbon (C)	90.138
Hidrojen (H)	0.661
Kükürt (S)	-
Oksijen*(O)	8.692

(* Farktan hesaplanmıştır)

AFDK6'da belirlenen karbon miktarının fazlalığı biyokütle atığının aktif karbon sentezi için iyi bir hammadde olduğunu göstermektedir.. Aktif karbon içinde bulunan karbon miktarının ham numuneye göre iki kat artış gösterdiği, oksijen miktarının ise %80 civarında azaldığı anlaşılmıştır. KOH ile 1:3 emdirme oranında sentezlenen aktif karbon için bu durum kullanılan kimyasalın etki mekanizmasını desteklemektedir.

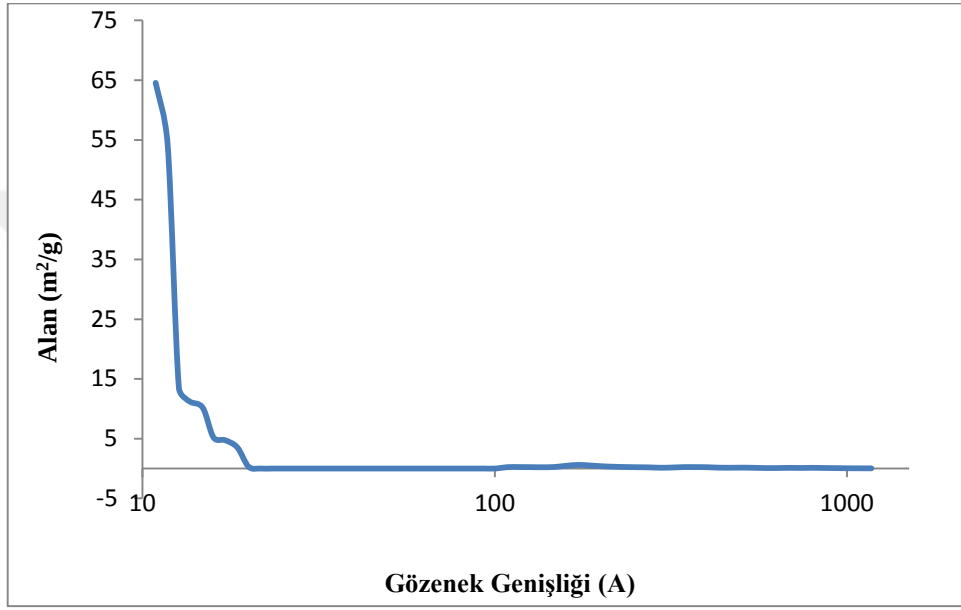
Antep Fıstığı Dış Kabuğundan KOH ile 1:3 oranında muamele edilerek aktive edilen aktif karbon AFDK6'ya ait XRD Spektrumu Şekil 4.21'de verilmiştir.



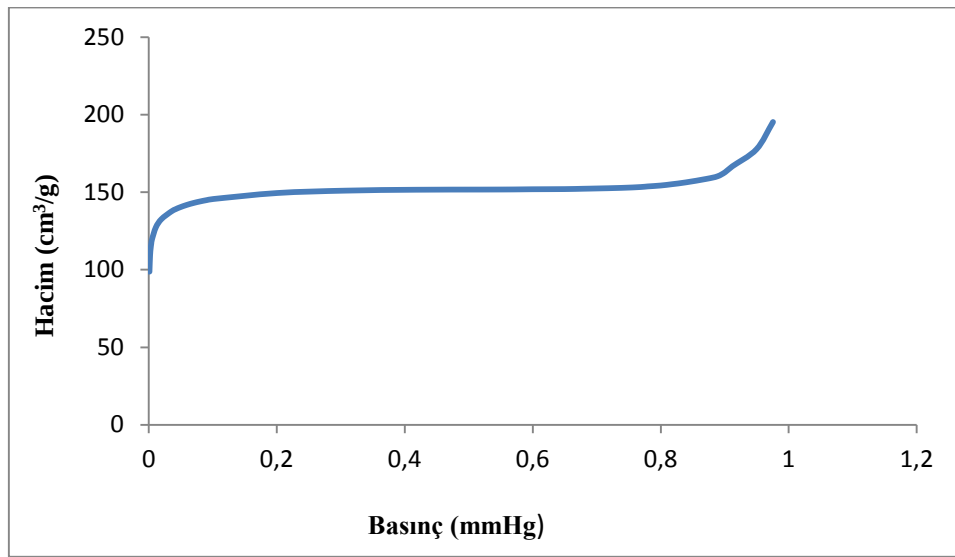
Şekil 4.21. AFDK6'ya ait XRD spektrumu.

AFDK6'ya ait XRD Spektrumu incelendiğinde; maddenin artan KOH miktarı ile doğru orantılı olarak tamamen amorf bir yapıya doğru ilerlediğini. 2 θ için 20° ve 45° derecelerde ölçülen piklerin ham numuneyle benzerlik gösterdiği ortaya çıkmıştır.

Öğütülmemiş ve karbonizasyona işlemine tabi tutulmamış Antep Fıstığı Dış Kabuğundan ZnCl₂ ile 1:1 oranında muamele edilerek aktive edilen aktif karbon AFDK9'a ait BET analiz sonuçları şekil 4.22 ve şekil 4.23'te gösterilmiştir.



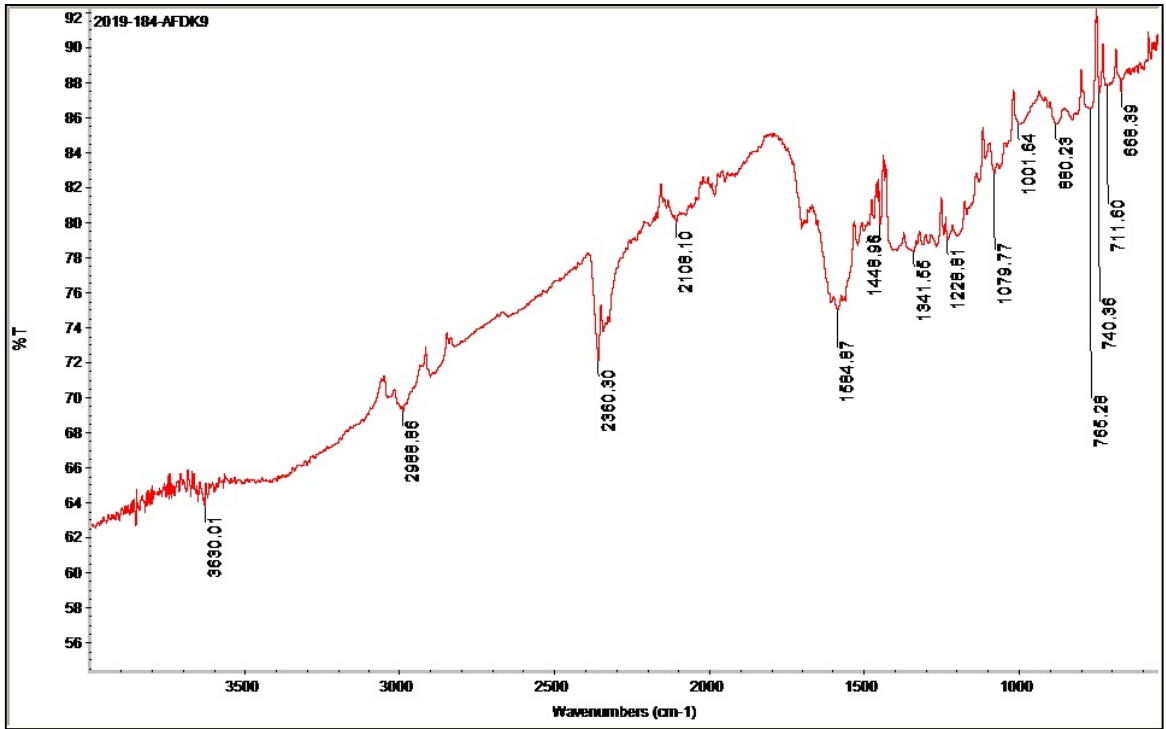
Şekil 4.22. AFDK9'a ait gözenek boyut dağılım grafiği.



Şekil 4.23. AFDK9'a ait N₂ adsorpsiyonu izoterm grafiği.

AFDK9' a ait N_2 adsorpsiyonu izoterm grafiği incelendiğinde; mikro gözeneklerin fazla olması sebebiyle grafiğin parabolik bir artış gösterdiği, mikro gözeneklerin azot adsorplamasının bitmesinin ardından grafiğin belirli bir basınca kadar yatay devam ettiği ve en sonda tekrardan artış göstermesinin de aktif karbonda mezo gözeneklerin bulunmasından kaynaklandığı şeklinde yorumlanmıştır.

Öğütülmemiş ve karbonizasyona işlemine tabi tutulmamış Antep Fıstığı Dış Kabuğundan $ZnCl_2$ ile 1:1 oranında muamele edilerek aktive edilen aktif karbon AFDK9'a ait FTIR Spektrumu şekil 4.24'te gösterilmiştir.

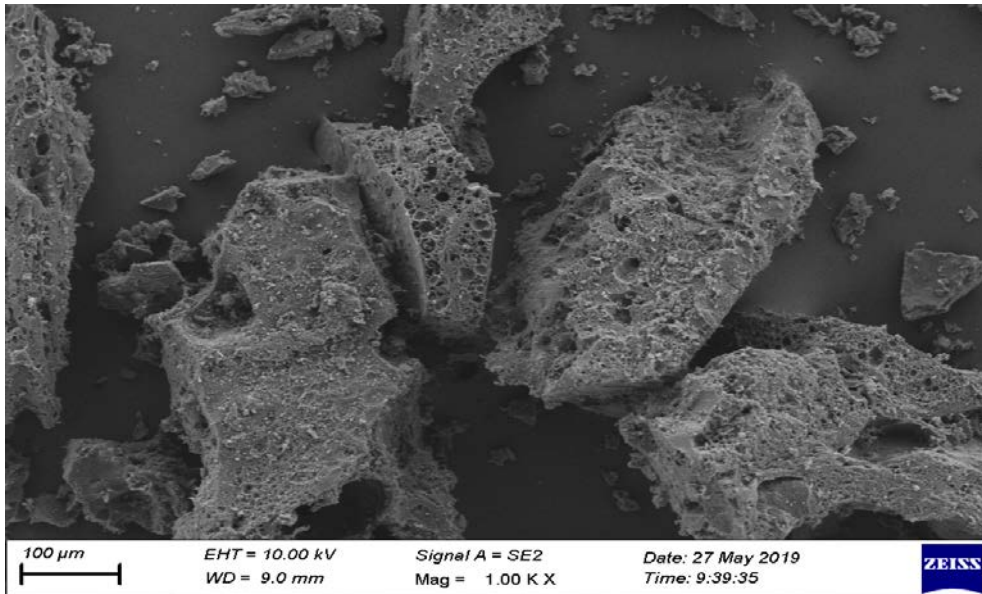
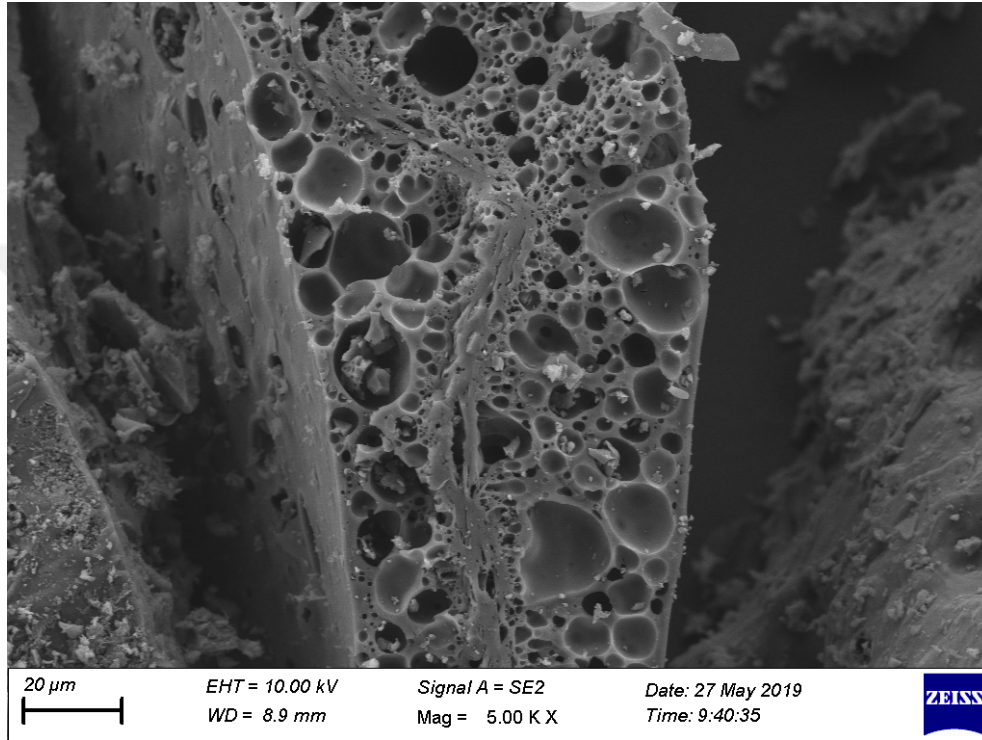


Şekil 4.24. AFDK9'a ait FTIR spektrumu.

AFDK9'a ait FTIR Spektrumu incelendiğinde; ham numuneye ait spektrumla karşılaştırıldığında, artan piklerin sayısı yapıda önemli fonksiyonel grupların oluştuğunu göstermektedir. 3630 cm^{-1} yakınlarındaki pik Alkol grubunun O-H geriliminden, 2360 cm^{-1} civarında görülen pik güçlü $O=C=O$ geriliminden, 2108 cm^{-1} de görülen pikin güçlü $N=C=S$ geriliminden, 1584 cm^{-1} civarında görülen pikin nitro bileşik N-O geriliminden, 1079 cm^{-1} civarında görülen pik ise birincil alkol grubunun C-O geriliminden

kaynaklanmaktadır (Xu ve ark., 2013). 1000 cm^{-1} de görülen piklerin aktif karbon yapısında C-C bağlarının bulunduğu şeklinde yorumlanmıştır (Kubo ve Kadla, 2005).

Öğütülmemiş ve karbonizasyona işlemine tabi tutulmamış Antep Fıstığı Dış Kabuğundan ZnCl_2 ile 1:1 oranında muamele edilerek aktive edilen aktif karbon AFDK9'a ait SEM görüntüleri şekil 4.25'te verilmiştir.



Şekil 4.25. AFDK9'a ait SEM görüntüleri.

AFDK9'a ait SEM görüntüleri incelendiğinde, aktif karbonun dış yüzeyinin süngerimsi bir yapıda olduğu görülmektedir. Mikro gözeneklerin kapladığı alanın mezo gözeneklere kıyasla daha fazla olduğu açıkça görülmektedir. $ZnCl_2$ ile yapılan kimyasal aktivasyon işleminden sonra numunede bulunan uçucu bileşenlerin uzaklaştığı ve sonucunda gözeneklerin oluştuğu görülmektedir. Burada kimyasal aktivasyon ve karbonizasyon işlemi süresince numunede gözeneklerin geliştiği ve yüzeyin heterojen bir yapıya kavuştuğu görülmektedir.

Öğütülmemiş ve karbonizasyona işlemine tabi tutulmamış Antep Fıstığı Dış Kabuğundan $ZnCl_2$ ile 1:1 oranında muamele edilerek aktive edilen aktif karbon AFDK9'a ait Elementel Analiz sonuçları çizelge 4.7'de gösterilmiştir.

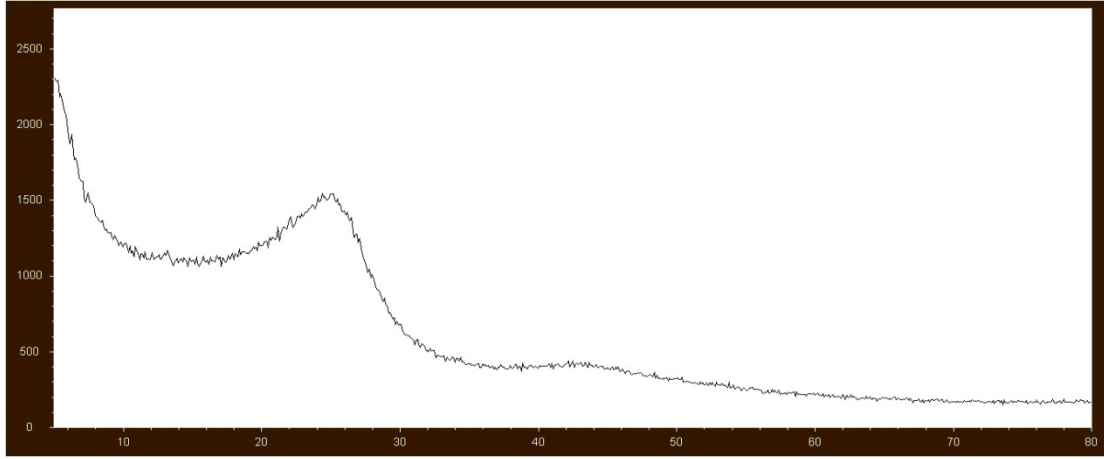
Çizelge 4.7. AFDK9'a ait elementel analiz sonuçları

Element Adı	Miktar (% m/m)
Azot (N)	1.517
Karbon (C)	70.315
Hidrojen (H)	2.099
Kükürt (S)	-
Oksijen*(O)	26.068

(* Farktan hesaplanmıştır)

AFDK9'a ait elementel analiz sonuçları değerlendirildiğinde, KOH ile aktive edilen numunelere oranla karbon miktarının nispeten daha az miktarda arttığı gözlenmiştir. Ayrıca $ZnCl_2$ 'nin aktivasyon reaktifi olmasından dolayı da yapıdan H ve O atomu uzaklaşmıştır. İstenmeyen maddelerin giderilmesi ile karbon içeriğindeki bu önemli artış aktif karbonun aktivitesinin ve yüzey alanının da gelişmesinde önemli bir rol oynamaktadır.

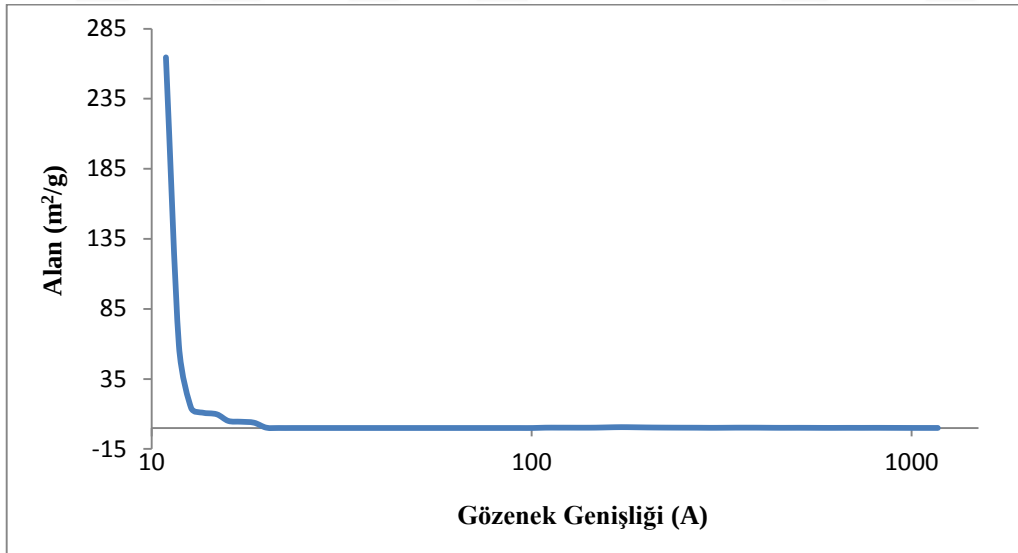
Öğütülmemiş ve karbonizasyona işlemine tabi tutulmamış Antep Fıstığı Dış Kabuğundan $ZnCl_2$ ile 1:1 oranında muamele edilerek aktive edilen aktif karbon AFDK9'a ait XRD Spektrumu şekil 4.26'da gösterilmiştir.



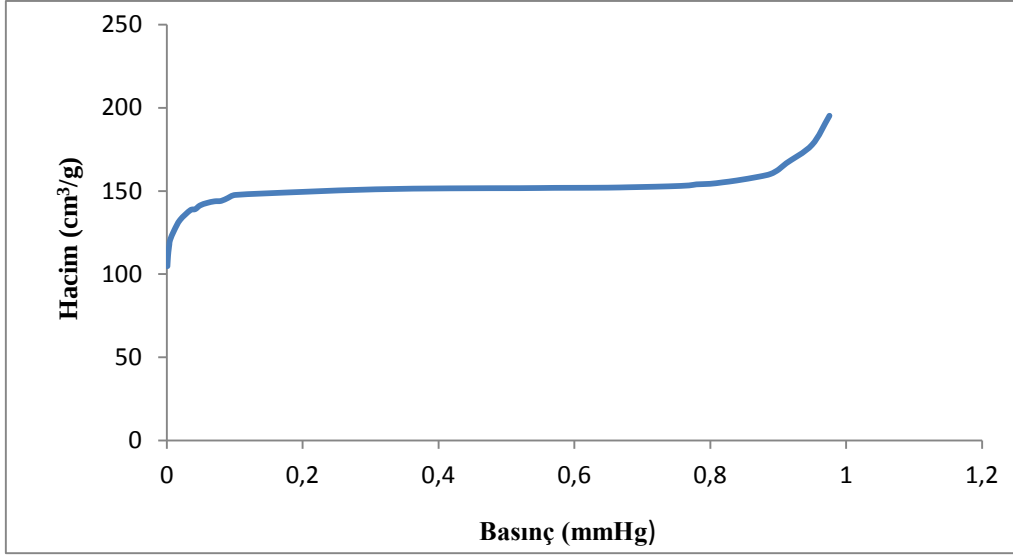
Şekil 4.26. AFDK9'a ait XRD spektrumu.

AFDK9'a ait XRD Spektrumu incelendiğinde; maddenin amorf yapıda olduğu açıkça görülmekte ve piklerin geniş çıkması da kısmen kristalli bölgelerin de bulunduğu yorumlanmıştır. Yapının 3 farklı amorf fazdan oluştuğu ifade edilebilir.

Öğütülmüş ve karbonizasyona işlemine tabi tutulmamış Antep Fıstığı Dış Kabuğundan ZnCl_2 ile 1:1 oranında muamele edilerek aktive edilen aktif karbon AFDK10'a ait BET Analiz sonuçları şekil 4.27 ve şekil 4.28'de gösterilmiştir.



Şekil 4.27. AFDK10'a ait gözenek boyut dağılım grafiği.

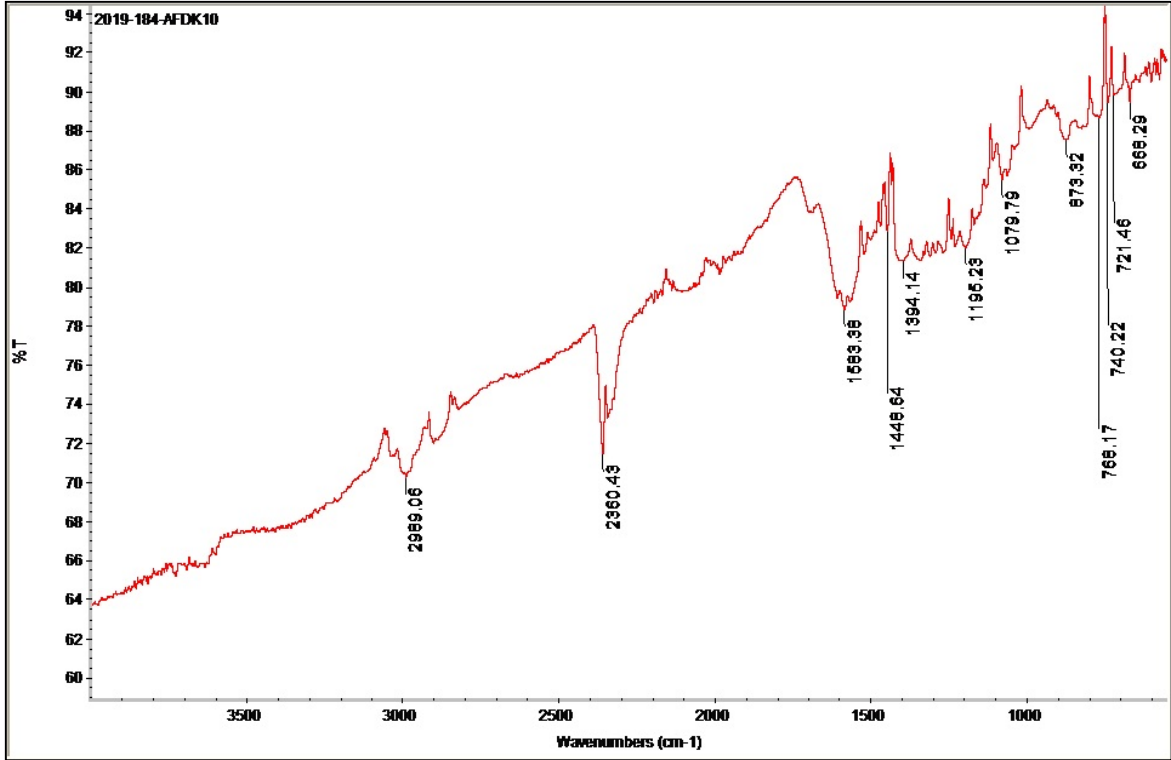


Şekil 4.28. AFDK10'a ait N₂ adsorpsiyonu izoterm grafiği.

Bu grafik bağıl basınç P/P_0 'a karşılık aktif karbon numunesinin grama göre azot adsorplama miktarına karşılık çizilmiştir.

Adsorpsiyon izotermeleri incelendiğinde, bu grafiğin Tip1 olarak adlandırılan adsorpsiyon grafiğine benzediği görülmüştür. Tip1 grafiğinin özelliği içeriğinde yüksek oranda mikro gözenekler barındırmasıdır. Çizelge 4.3.'te görüleceği üzere mikro gözeneklerin makro gözeneklerden neredeyse 4 kat daha fazla yer kapladığı belirtilmiştir. Sıvı azot ilk önce mikro gözenekleri dolduracaktır. Böylece grafikte bir artış görülecektir. Ardından mikro gözeneklerin dolmasıyla adsorpsiyon sonlanacak ve grafik lineer şekilde devam edecektir. Böylesi aktif karbonların yüzey alanlarının düşük olduğu bilinmektedir. Bunun sebebi ise aktif karbon yapısında yüksek oranda mikro gözenekleri barındırmasıdır. Üretilen aktif karbonun düşük yüzey alanına sahip olmasının nedeni böylelikle açıklanabilir. Bu sonuç ayrıca çizelge 4.3'te görüleceği üzere aktif karbonların yüzey alanlarından görülmektedir.

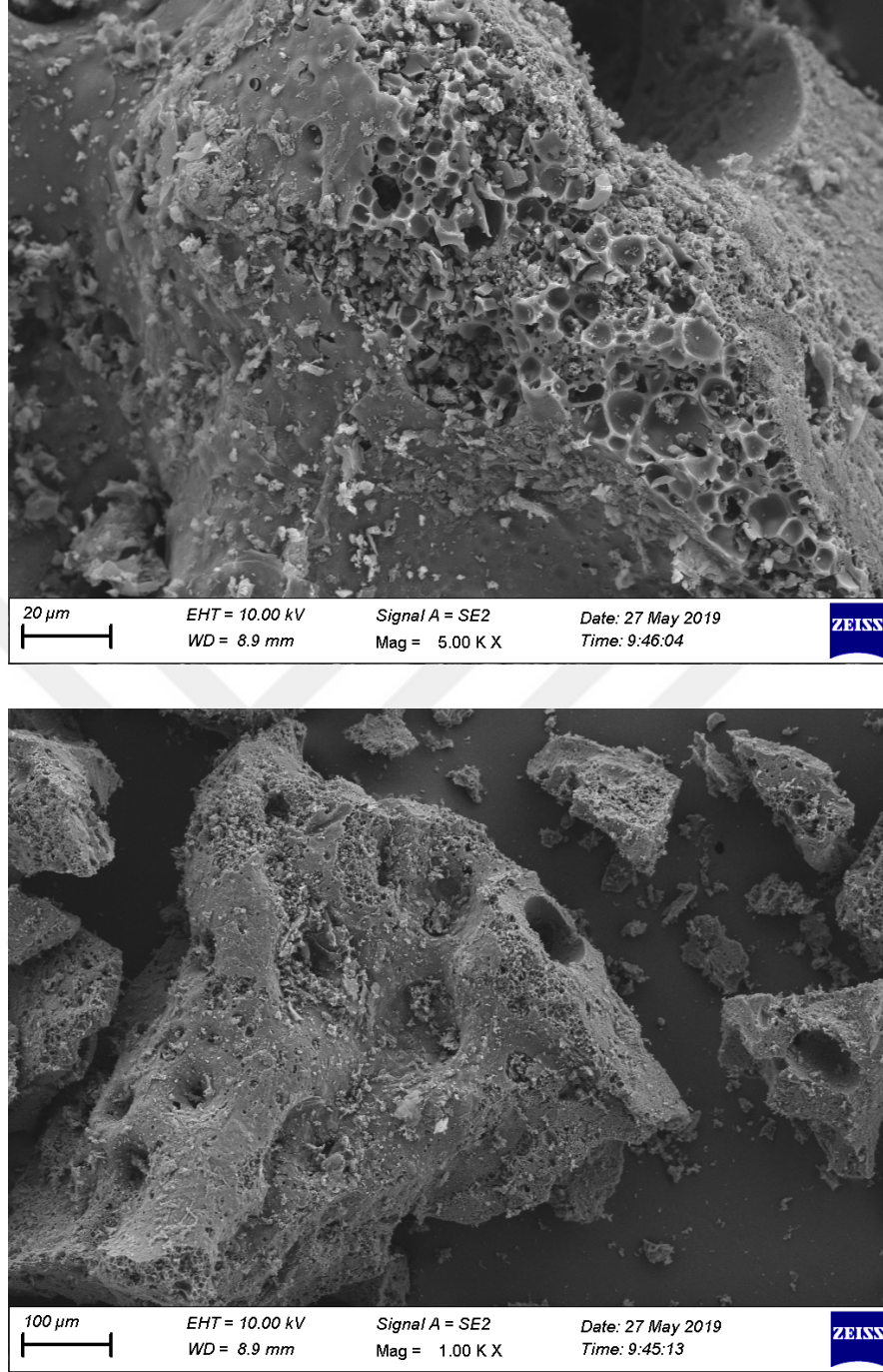
Öğütülmüş ve karbonizasyona işlemine tabi tutulmamış Antep Fıstığı Dış Kabuğundan ZnCl₂ ile 1:1 oranında muamele edilerek aktive edilen aktif karbon AFDK10'a ait FTIR Spektrumu şekil 4.29'da verilmiştir.



Şekil 4.29. AFDK10'a ait FTIR spektrumu.

AFDK10'a ait FTIR Spektrumu incelendiğinde; 2989 cm^{-1} civarında görülen pik alkan grubunun alifatik C-H geriliminden. 2360 cm^{-1} civarında görülen pik O=C=O geriliminden. 1589 cm^{-1} civarında görülen pik nitro bileşiklerin N-O geriliminden. 1448 cm^{-1} civarında görülen pik karboksilik asit grubunun O-H esnemesinden. 1000 cm^{-1} civarlarında görülen piklerin aktif karbon yapısında C-C bağlarının bulunduğu şeklinde yorumlanmıştır (Zhang ve ark., 2018). 768 cm^{-1} civarında görülen pik ise alken grubunun C-C esnemesinden kaynaklandığı şeklinde yorumlanmıştır.

Öğütülmüş ve karbonizasyona işlemine tabi tutulmamış Antep Fıstığı Dış Kabuğundan ZnCl_2 ile 1:1 oranında muamele edilerek aktive edilen aktif karbon AFDK10'a ait SEM görüntüleri şekil 4.30'da verilmiştir.



Şekil 4.30. AFDK10'a ait SEM görüntüleri.

AFDK10'ait SEM görüntüleri incelendiğinde, yapıda meydana gelen farklılaşma açıkça görülmektedir. ZnCl_2 ile aktive edilen aktif karbon örneğinin dış yüzeyinin gözenekli bir yapıya sahip olduğu ve birçok oyukların olduğu görülmektedir. Aktif karbon yüzeyinde kalan kimyasal maddeler gözenekleri kapamaktadır. Yıkama işlemi bu kimyasalların uzaklaştırılmasını sağlamakta ve daha gözenekli yüzeylerin oluşmasına

katkıda bulunmaktadır. Çizelge 4.3'ten de görüleceği üzere aktif karbonun sahip olduğu mikro gözeneklerin kapladığı alan mezo gözeneklerin hemen hemen 4 katına tekabül etmektedir.

Öğütülmüş ve karbonizasyona işlemine tabi tutulmamış Antep Fıstığı Dış Kabuğundan $ZnCl_2$ ile 1:1 oranında muamele edilerek aktive edilen aktif karbon AFDK10'a ait Elementel Analiz sonuçları çizelge 4.8'de gösterilmiştir.

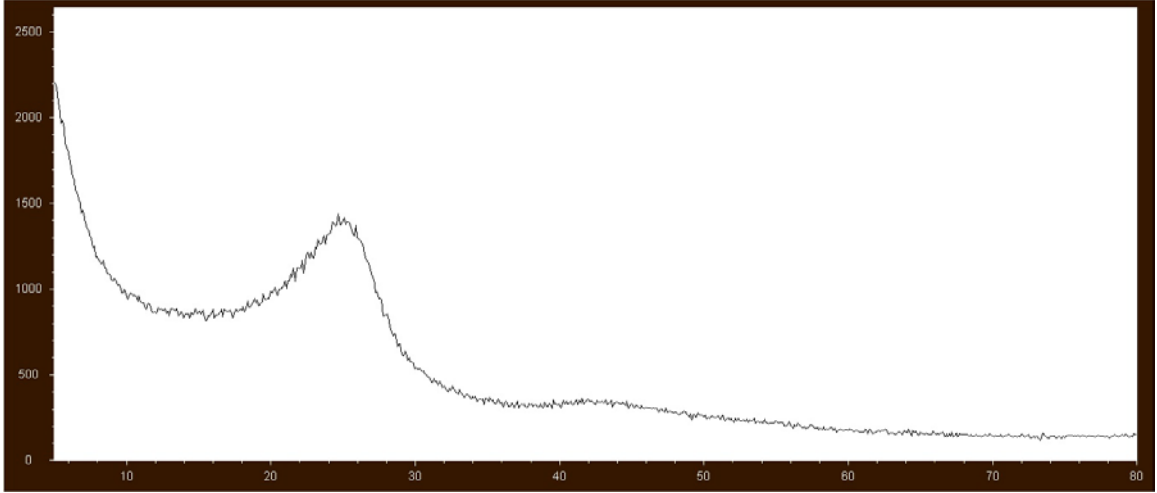
Çizelge 4.8. AFDK10'a ait elementel analiz sonuçları

Element Adı	Miktar (% m/m)
Azot (N)	1.924
Karbon (C)	82.224
Hidrojen (H)	2.577
Kükürt (S)	-
Oksijen* (O)	13.274

(* Farktan hesaplanmıştır)

AFDK10'a ait elementel analiz sonuçları incelendiğinde, hammaddeye kıyasla daha yüksek karbon ve daha düşük H içeriğine sahip olduğunu göstermektedir. H ve O içeriği fazlaca bulunan bileşenler büyük miktarda ortamdan uzaklaştığı için sentezlenen aktif karbonun hammaddeye göre karbon içeriği daha yüksektir. İstenmeyen maddelerin giderilmesi ile karbon içeriğindeki bu önemli artış aktif karbonun aktivitesinin ve yüzey alanının da gelişmesinde önemli bir rol oynamaktadır.

Öğütülmüş ve karbonizasyona işlemine tabi tutulmamış Antep Fıstığı Dış Kabuğundan $ZnCl_2$ ile 1:1 oranında muamele edilerek aktive edilen aktif karbon AFDK10'a ait XRD Spektrumu şekil 4.31'de verilmiştir.



Şekil 4.31. AFDK10'a ait XRD spektrumu.

AFDK10' a ait XRD Spektrumu incelendiğinde, numunenin amorf yapıda olduğu görülmüştür. 2θ 25 derecede görülen pikin belirgin şekilde ortaya çıktığı görülmektedir. Grafitik ve grafen yapı oluşumu bu yayvan pik varlığı ile ortaya çıkmaktadır.

XRD analizi yapıda kristal özelliklerin bulunup bulunmadığını ortaya çıkarmak için kullanılan bir yöntemdir. Aktif karbon sentezinde XRD analizi çokça kullanılmaktadır. Çoğunlukla amorf yapılardan oluşan aktif karbonlar sentezlenme yöntemlerine göre yapılarında kristaller barındırabilmektedirler.

İki farklı kimyasal (KOH ve $ZnCl_2$) ile kimyasal aktivasyonu gerçekleştirilen 5 adet aktif karbon numunesinin XRD analiz sonuçları göz önüne alındığında, keskin pikler görülmemiş olup, aktif karbonların yapısında kısmen de olsa kristal yapıların görüldüğü ve aktif karbonların amorf yapıda oldukları tespit edilmiştir. İlaveten önceki çalışmalar incelendiğinde aktif karbonun yapısının amorf olmasının normal karşılandığı, sentezleme şartları göz önünde bulundurulduğunda hiçbir keskin pikin görülmediği anlaşılmıştır. Sentezlenen aktif karbon numunelerinin 3 değişik amorf faz içerdikleri anlaşılmıştır.

Antep fıstığı dış kabuğundan iki farklı kimyasal (KOH ve $ZnCl_2$) ile kimyasal aktivasyonları gerçekleştirilen 5 adet aktif karbon numunesinin SEM görüntüleri incelendiğinde ham numuneye kıyasla mikro ve mezo gözeneklerin gözle görülebilir derecede arttığı gözlemlenmiştir.

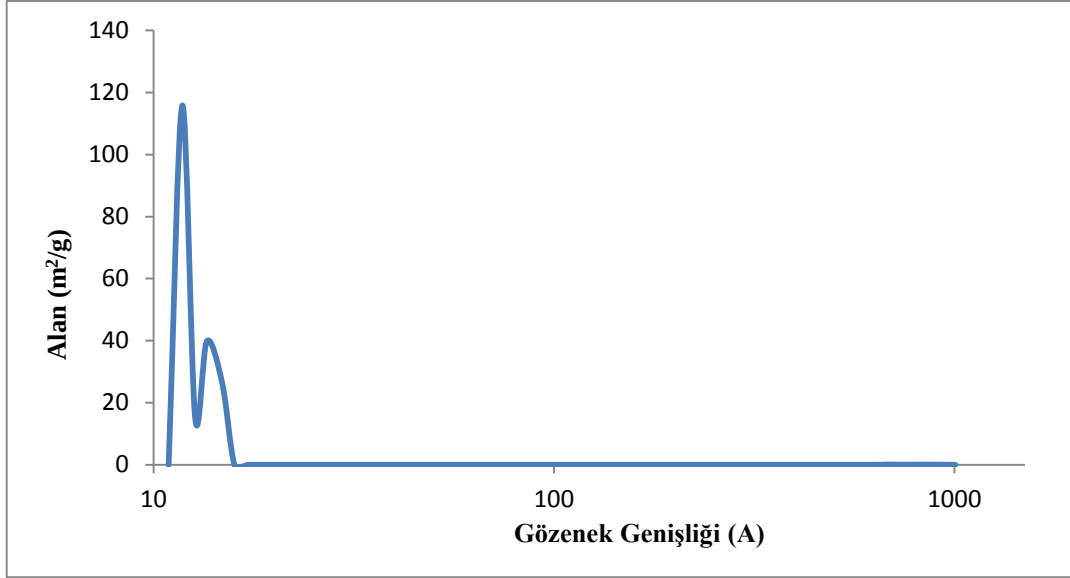
4.3. Ceviz Dış Kabuğundan Aktif Karbon Sentezi ve Analiz Sonuçları

Ceviz dış kabuğundan iki farklı kimyasal (KOH ve ZnCl_2) ve farklı karıştırma oranlarıyla hazırlanan aktif karbonların öncelikli olarak BET cihazı yardımıyla yüzey alanları ve içerdiği gözeneklerin yapısı belirlenmiş olup çizelge 4.9’da gösterilmiştir.

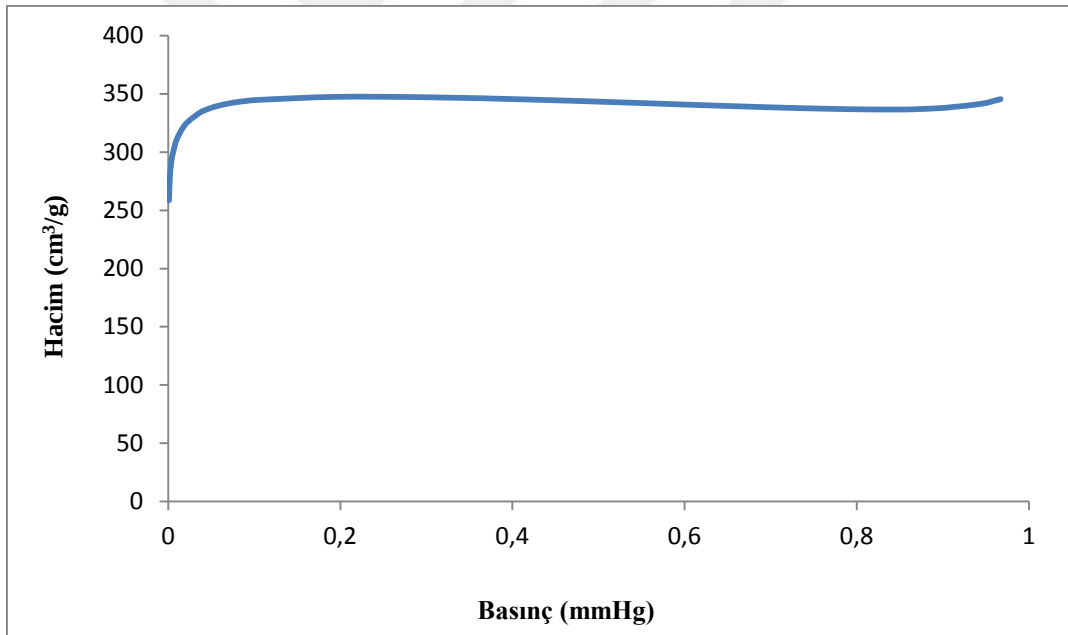
Çizelge 4.9. Ceviz Dış Kabuğundan Elde Edilen Aktif Karbonların BET Sonuçları

	S_{BET} (m^2/g)	S_{mikro} (m^2/g)	S_{mezo} (m^2/g)	V_{T} (cm^3/g)	V_{mikro} (cm^3/g)	V_{mezo} (cm^3/g)	d_p (nm)
CDK4 (KOH 1:1 800°C – 1saat 10°C/dk ısıtma 100ml/dk N_2)	1028.27	950.42	77.85	0.54	0.50	0.04	2.12
CDK5 (KOH 1:2 800°C – 1saat 10°C/dk ısıtma 100ml/dk N_2)	1927.32	708.88	1218.44	1.05	0.50	0.05	2.18
CDK6 (KOH 1:3 800°C – 1saat 10°C/dk ısıtma 100ml/dk N_2)	2347.40	18.20	2329.19	1.28	0.18	0.19	2.19
CDK9 (Öğütülmemiş ZnCl_2 1:1 500°C – 1saat 10°C/dk ısıtma 100ml/dk N_2)	749.83	455.56	294.27	0.58	0.25	0.25	3.13
CDK10 (Öğütülmüş ZnCl_2 1:1 500°C – 1saat 10°C/dk ısıtma 100ml/dk N_2)	730.42	459.78	270.63	0.54	0.25	0.27	2.98

Ceviz Dış Kabuğundan KOH ile 1:1 oranında muamele edilerek aktive edilen aktif karbon CDK4’e ait BET Analiz Sonuçları şekil 4.32 ve şekil 4.33’te gösterilmiştir.



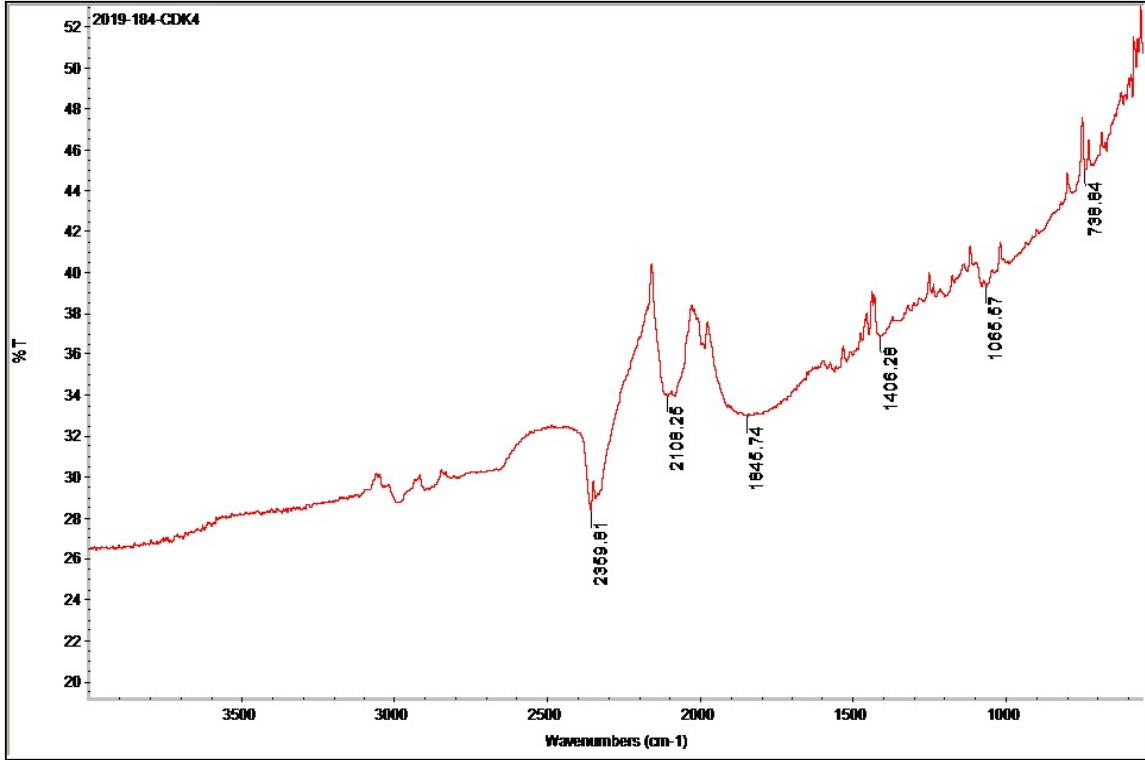
Şekil 4.32. CDK4'e ait gözenek boyut dağılım grafiği.



Şekil 4.33. CDK4'e ait N₂ adsorpsiyonu izoterm grafiği.

CDK4'e ait N₂ adsorpsiyonu izoterm grafiği incelendiğinde, sıvı azot ilk önce mikro gözenekleri doldurmuştur. Grafikte bir artış oluşmuş ardından mikro gözeneklerin dolmasıyla sayesinde adsorpsiyonun durduğu ve grafiğin yatay devam ettiği görülmüştür.

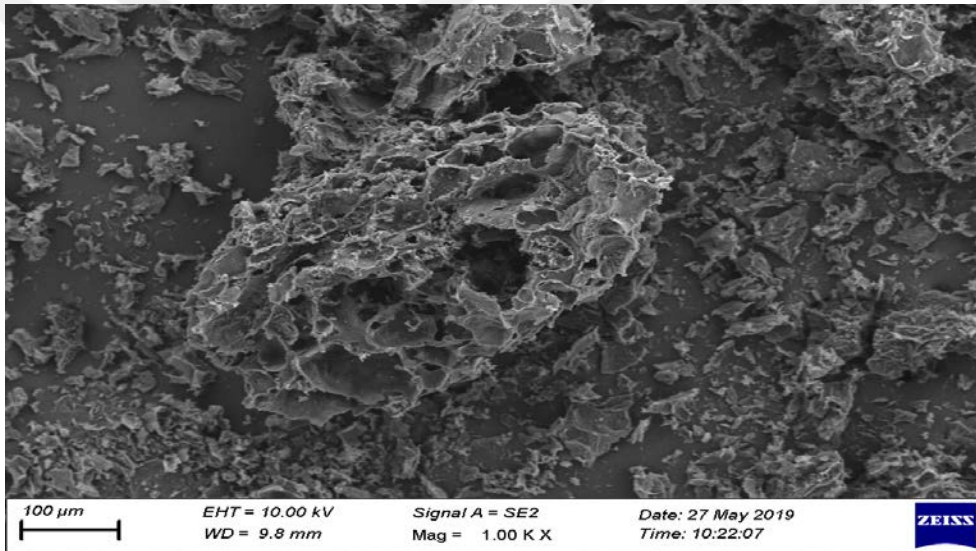
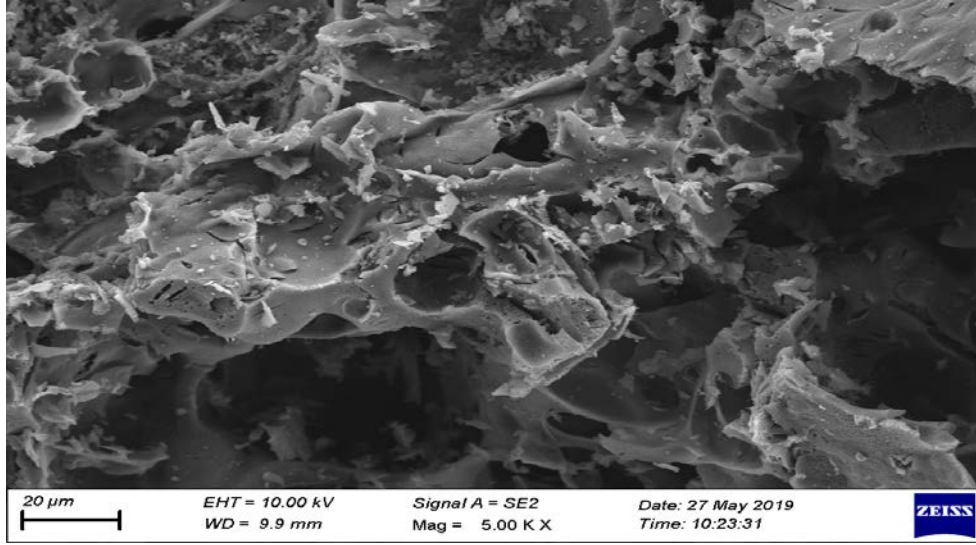
Ceviz Dış Kabuğundan KOH ile 1:1 oranında muamele edilerek aktive edilen aktif karbon CDK4'e ait FTIR Spektrumu şekil 4.34'te gösterilmiştir.



Şekil 4.34. CDK4'e ait FTIR spektrumu.

CDK4'e ait FTIR Spektrumu incelendiğinde; 2359 cm^{-1} civarında görülen pikin karbondioksit grubunun güçlü $\text{O}=\text{C}=\text{O}$ geriliminden. 2108 cm^{-1} de görülen pikin alkin grubunun zayıf $\text{C}\equiv\text{C}$ geriliminden. 1845 cm^{-1} de görülen pikin aromatik bileşiklerin zayıf $\text{C}-\text{H}$ esnemesinden. 1406 cm^{-1} civarında görülen pikin sülfat grubunun $\text{S}=\text{O}$ geriliminden kaynaklandığı şeklinde yorumlanmıştır (Ali ve ark., 2020)

Ceviz Dış Kabuğundan KOH ile 1:1 oranında muamele edilerek aktive edilen aktif karbon CDK4'e ait SEM görüntüleri şekil 4.35'te gösterilmiştir.



Şekil 4.35. CDK4'e ait SEM görüntüleri.

Numuneye ait SEM görüntüleri incelendiğinde, aktif karbonun heterojen bir yapıya dönüştüğü, çizelge 4.9'dan görüleceği üzere mikro gözeneklerin kapladığı alanın mezo gözeneklere oranla yaklaşık 13 kat yer kapladığı görülmüştür.

Ceviz Dış Kabuğundan KOH ile 1:1 oranında muamele edilerek aktive edilen aktif karbon CDK4'e ait Elementel Analiz sonuçları çizelge 4.10'da gösterilmiştir.

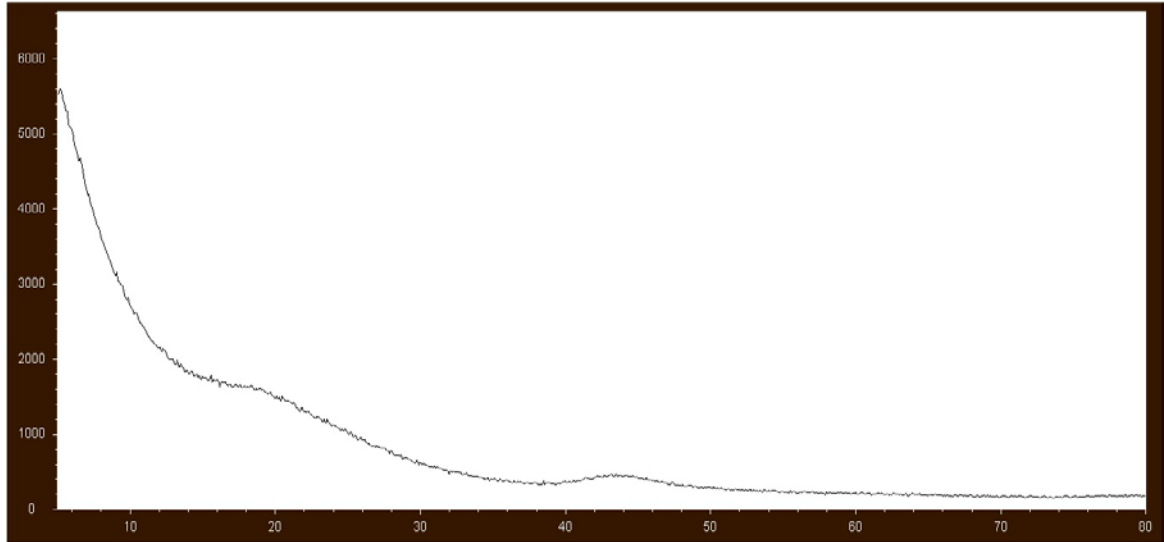
Çizelge 4.10. CDK4'e ait elementel analiz sonuçları

Element Adı	Miktar (% m/m)
Karbon (C)	87.742
Hidrojen (H)	0.247
Kükürt (S)	-
Oksijen*(O)	12.011

(* Farktan hesaplanmıştır)

CDK4 kodlu numunenin içeriğindeki fazlaca karbon miktarı, atık biyokütlenin aktif karbon sentezinde kullanılmak amacıyla iyi bir hammadde olduğunu göstermektedir. Saf hammaddeyle kıyaslandığında karbon içeriğinin arttığı görülmüştür. Zira aktif karbon sentezinde yapının karbon miktarının zenginleştirilmesi hedeflenmektedir.

Ceviz Dış Kabuğundan KOH ile 1:1 oranında muamele edilerek aktive edilen aktif karbon CDK4'e ait XRD Spektrumu şekil 4.36'da gösterilmiştir.

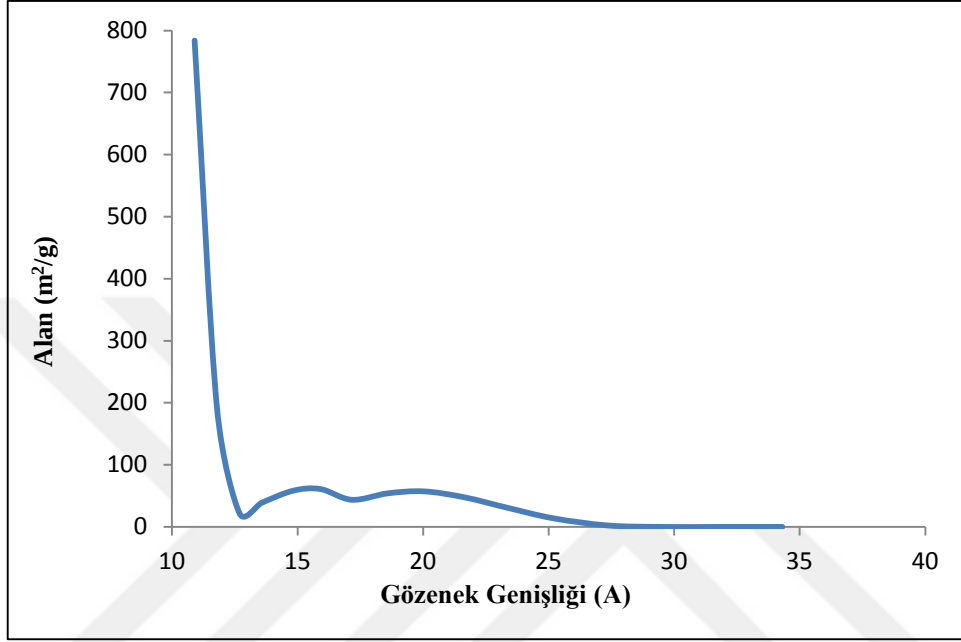


Şekil 4.36. CDK4'e ait XRD spektrumu.

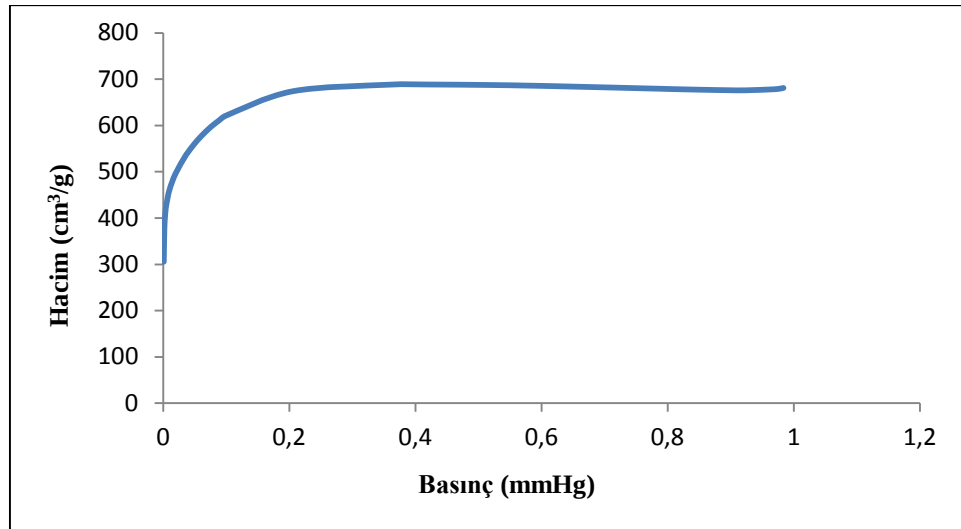
CDK4'e ait XRD Spektrumu incelendiğinde; keskin piklerin görülmediği, maddenin amorf bir yapıda olduğu görülmüştür. Sentezlenen aktif karbonun

makromoleküler yapısının 3 değişik amorf yapıdan oluştuğu ve kısmen kristalin bölgelerin bulunduğu söylenebilir.

Ceviz Dış Kabuğundan KOH ile 1:2 oranında muamele edilerek aktive edilen aktif karbon CDK5'e ait BET Analiz sonuçları şekil 4.37 ve şekil 4.38'de verilmiştir.



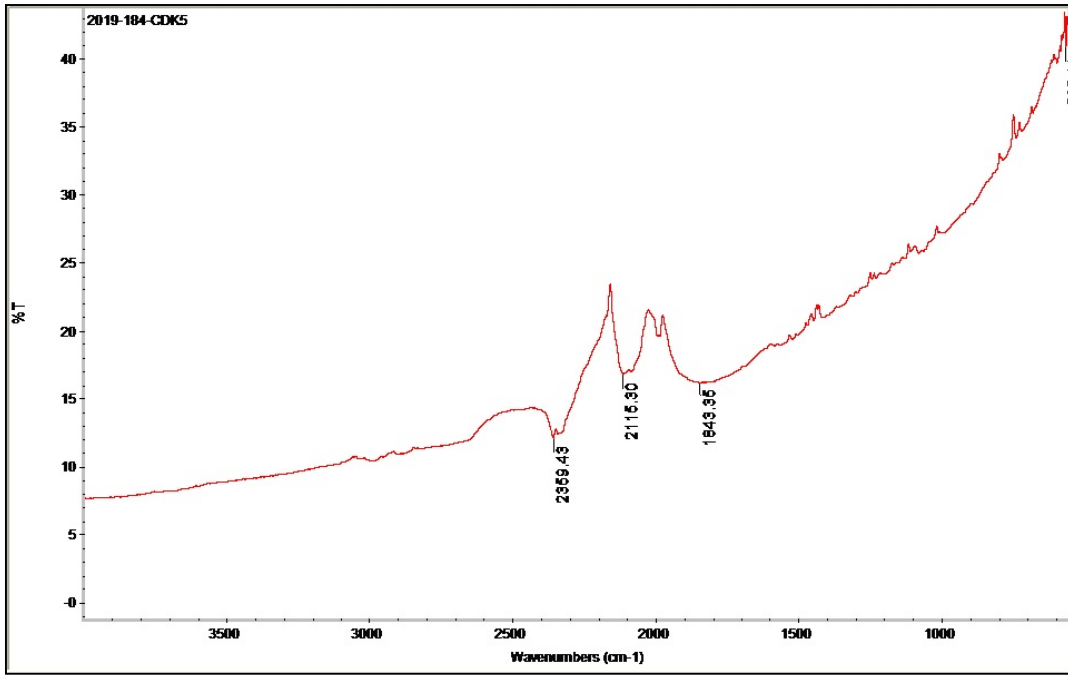
Şekil 4.37. CDK5'e ait gözenek boyut dağılım grafiği.



Şekil 4.38. CDK5'e ait N₂ adsorpsiyon izoterm grafiği.

CDK5'e ait N_2 adsorpsiyonu izoterm grafiği incelendiğinde; izotermin Tip1 denilen grafiğe uyduğu gözlenmiştir. Tip1 grafiğinin özelliği, aktif karbon yapısında oranla fazlaca mikro gözenegın mevcut olduğu ve aktif karbona iletilen azotun belirli zaman aralığında adsorplanıp durakladığını göstermesidir. Bu durum sentezlenen aktif karbonun yapısındaki mikro gözeneklerin dolduktan sonra adsorpsiyon için yer kalmadığını göstergesi olarak açıklanabilir.

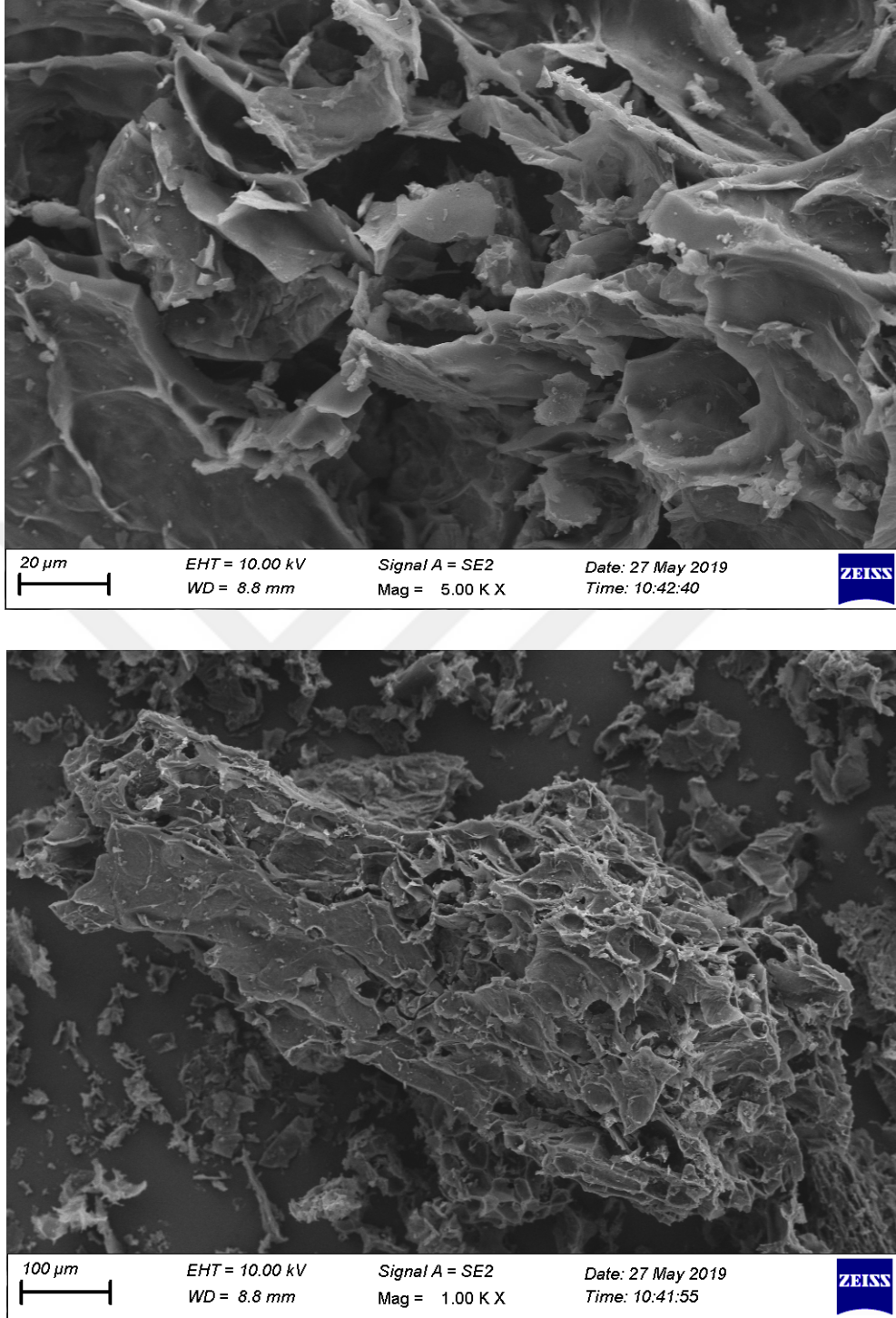
Ceviz Dış Kabuğundan KOH ile 1:2 oranında muamele edilerek aktive edilen aktif karbon CDK5'e ait FTIR Spektrumu şekil 4.39'da gösterilmiştir.



Şekil 4.39. CDK5'e ait FTIR spektrumu.

CDK5'e ait FTIR Spektrumu incelendiğinde; 2359 cm^{-1} de görülen pik güçlü $O=C=O$ geriliminden, 2115 cm^{-1} deki pik alkin grubunun zayıf $C\equiv C$ geriliminden ve 1843 cm^{-1} de görülen pikin aromatik bileşiklerin C-H esnemesinden kaynaklandığı şeklinde yorumlanmıştır (Rampe ve Tiwow, 2018).

Ceviz Dış Kabuğundan KOH ile 1:2 oranında muamele edilerek aktive edilen aktif karbon CDK5'e ait SEM görüntüleri şekil 4.40'da verilmiştir.



Şekil 4.40. CDK5'e ait SEM görüntüleri.

CDK5'e ait SEM görüntüleri incelendiğinde; sentezlenen diğer aktif karbonlara oranla mezo gözeneklerin arttığı görülmüştür. Çizelge 4.9'da belirtilen değerler BET cihazı ölçümleriyle oluşturulmuştur. Yapılan ölçümlerde CDK5'e ait mikro gözeneklerin

kapladığı alan 708.88 m²/g iken mezo gözeneklerin kapladığı alan 1218.44 m²/g olarak ölçülmüştür. CDK5 kodlu numune için mezo gözeneklerin fazla olması yüzey alanının büyük olduğunu göstermektedir. Nitekim BET cihazında ölçülen yüzey alanı 1927.32 m²/g olarak bulunmuştur.

Ceviz Dış Kabuğundan KOH ile 1:2 oranında muamele edilerek aktive edilen aktif karbon CDK5'e ait Elementel Analiz sonuçları çizelge 4.11'de verilmiştir.

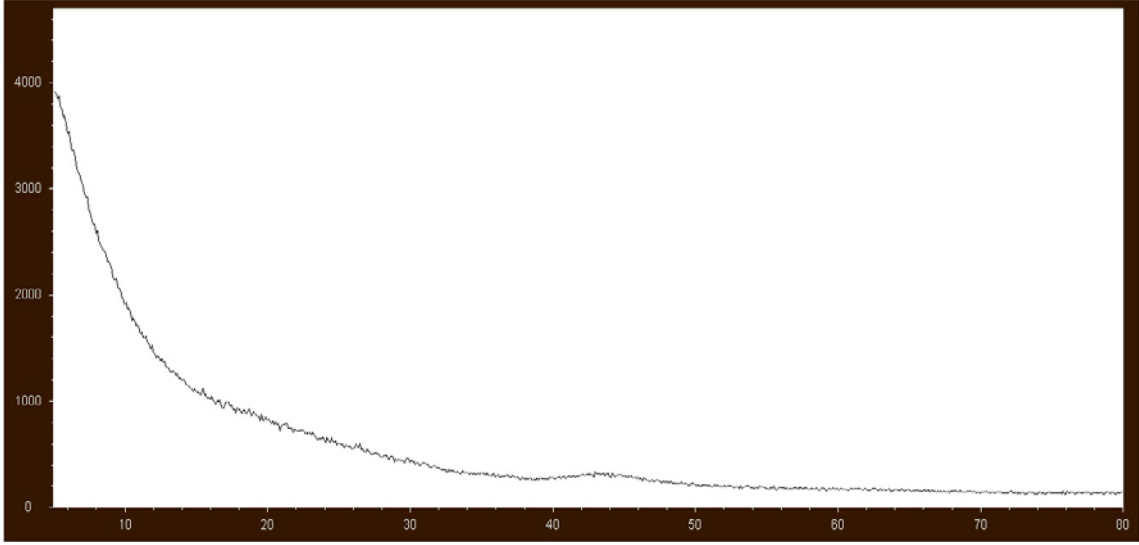
Çizelge 4.11. CDK5'e ait elementel analiz sonuçları

Element Adı	Miktar (% m/m)
Karbon (C)	88.545
Hidrojen (H)	0.265
Kükürt (S)	-
Oksijen*(O)	11.190

(* Farktan hesaplanmıştır)

Ham numuneyle kıyaslandığında sentezlenen aktif karbon CDK5'te bulunan karbon miktarı %40.47'den %88.54'e yükselmiştir. Bu da biyokütle atığının aktif karbon sentezi için iyi bir hammadde olduğunu göstermektedir. Ayrıca ham numunede bulunan oksijen miktarı %53.79'dan %11.19'a gerilemiştir. Bu da KOH ile aktivasyon mekanizmasının etkili bir sonucudur.

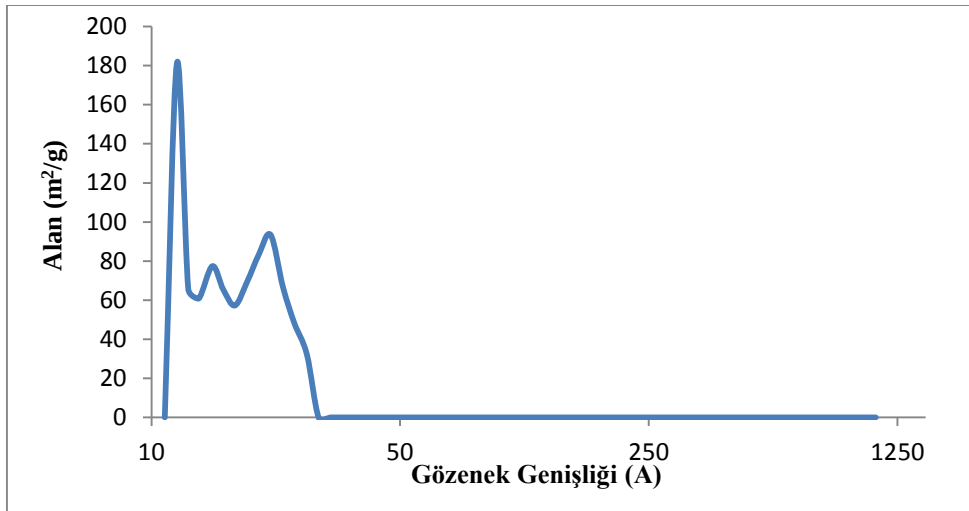
Ceviz Dış Kabuğundan KOH ile 1:2 oranında muamele edilerek aktive edilen aktif karbon CDK5'e ait XRD Spektrumu şekil 4.41'de verilmiştir.



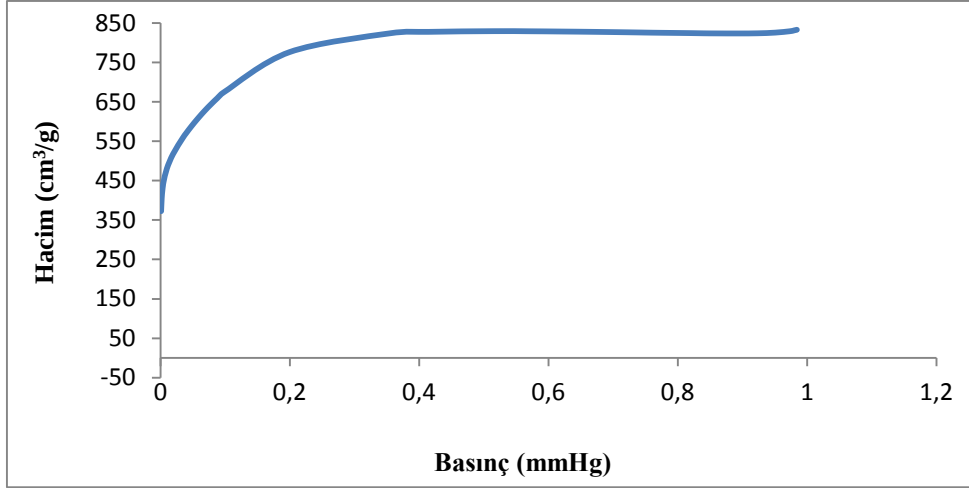
Şekil 4.41. CDK5'e ait XRD spektrumu.

CDK5'e ait XRD Spektrumu incelendiğinde; sentezlenen aktif karbonun yüksek derecede amorf yapıya sahip olduğu anlaşılmaktadır. Aktif karbonun makromoleküler yapısı içinde 3 değişik amorf yapının bulunduğu görülmüştür. Aktif karbon yapısında kısmen kristalin bölgelere rastlanmıştır. 43 2θ da görülen amorf pik çoğunlukla grafen tip yapılar olarak yorumlanmaktadır.

Ceviz Dış Kabuğundan KOH ile 1:3 oranında muamele edilerek aktive edilen aktif karbon CDK6'ya ait BET Analiz Sonuçları şekil 4.42 ve şekil 4.43'te gösterilmiştir.



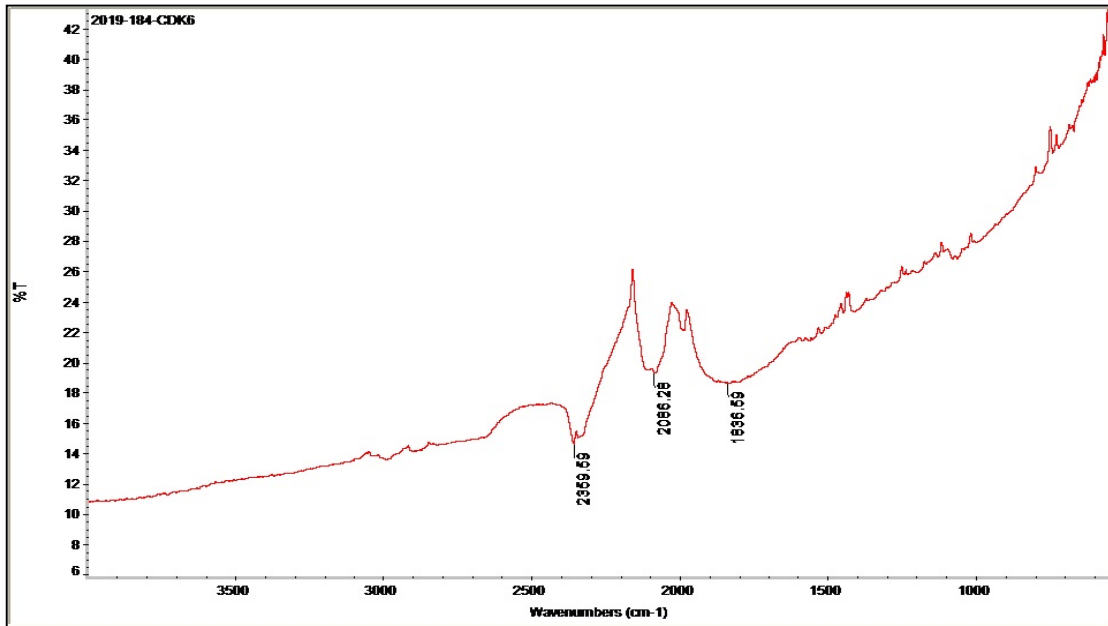
Şekil 4.42. CDK6'ya ait gözenek boyut dağılım grafiği.



Şekil 4.43. CDK6'ya ait N₂ adsorpsiyon izoterm grafiği.

CDK6'ya ait N₂ adsorpsiyon izoterm grafiği incelendiğinde, basıncın yükselmesiyle izoterm grafiğinde ani bir artış görülmüştür. Bu artış aktif karbon yapısındaki mikro gözeneklerin dolması sebebiyle meydana gelmiştir ve izoterm eğrisinde düzleşme görülmüştür. Bu olayın nedeni mikro gözeneklerin dolmasından ötürü adsorpsiyon prosesinin durmasıdır.

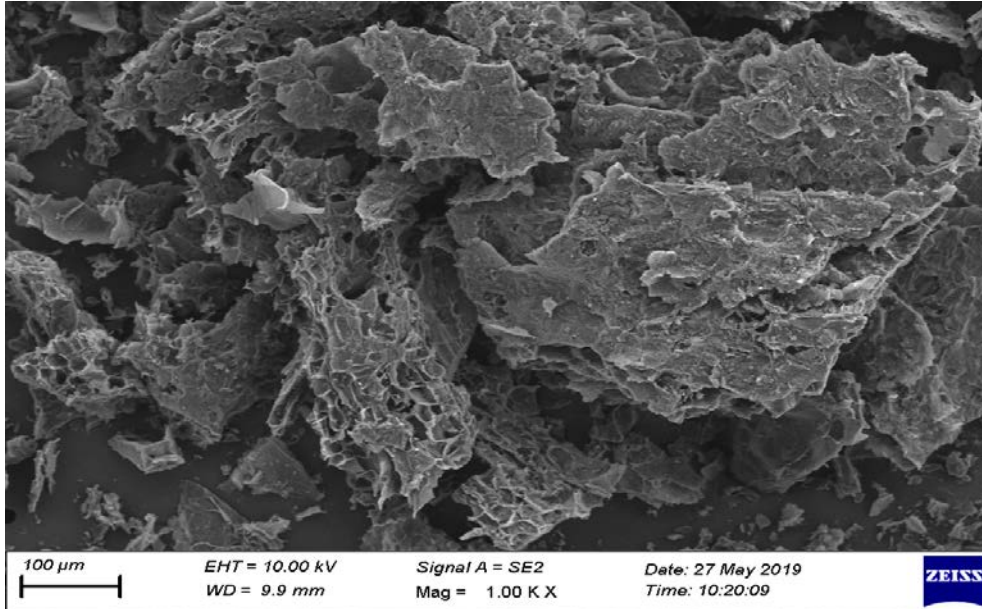
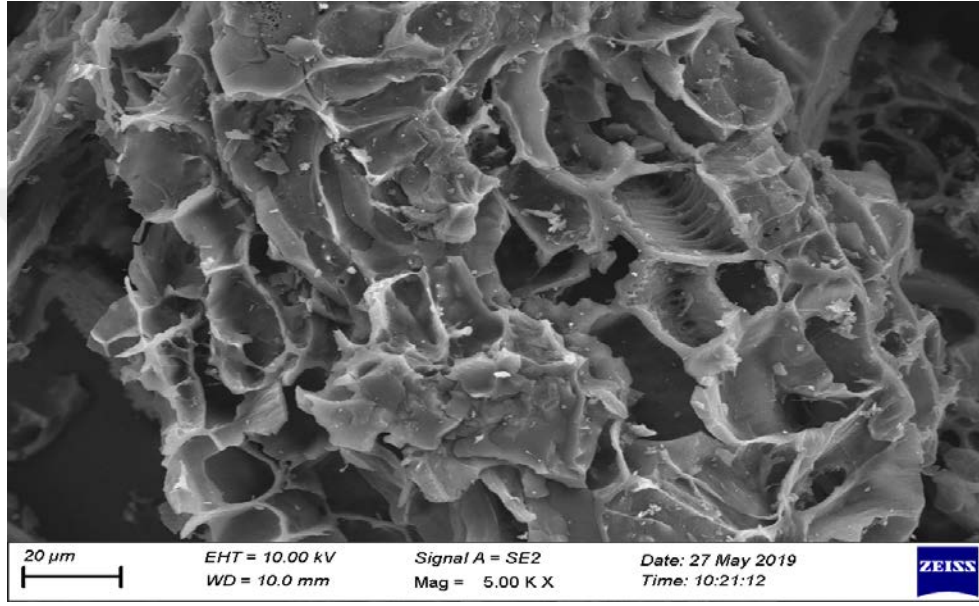
Ceviz Dış Kabuğundan KOH ile 1:3 oranında muamele edilerek aktive edilen aktif karbon CDK6'ya ait FTIR Spektrumu şekil 4.44'te verilmiştir.



Şekil 4.44. CDK6'ya ait FTIR spektrumu.

CDK6'ya ait FTIR Spektrumu incelendiğinde; 2359 cm^{-1} de görülen pik güçlü $\text{O}=\text{C}=\text{O}$ geriliminden, 2115 cm^{-1} deki pik alkin grubunun zayıf $\text{C}\equiv\text{C}$ geriliminden ve 1836 cm^{-1} de görülen pik ise aromatik bileşiklerin C-H esnemesinden kaynaklandığı şeklinde yorumlanmıştır (Xu ve ark., 2013)

Ceviz Dış Kabuğundan KOH ile 1:3 oranında muamele edilerek aktive edilen aktif karbon CDK6'ya ait SEM görüntüleri şekil 4.45'te verilmiştir.



Şekil 4.45. CDK6'ya ait SEM görüntüleri.

CDK6'ya ait SEM görüntüleri incelendiğinde; sentezlenen diğer aktif karbonlara oranla mezo gözeneklerin arttığı görülmüştür. Çizelge 4.9'da belirtilen değerler BET cihazı ölçümleriyle oluşturulmuştur. Yapılan ölçümlerde CDK6'ya ait mikro gözeneklerin kapladığı alan 18.20 m²/g iken mezo gözeneklerin kapladığı alan 2329.19 m²/g olarak ölçülmüştür. CDK6 kodlu numune için mezo gözeneklerin fazla olması yüzey alanının büyük olduğunu göstermektedir. Nitekim BET cihazında ölçülen yüzey alanı 2347.40 m²/g olarak bulunmuştur.

Ceviz Dış Kabuğundan KOH ile 1:3 oranında muamele edilerek aktive edilen aktif karbon CDK6'ya ait Elementel Analiz sonuçları çizelge 4.12'de gösterilmiştir.

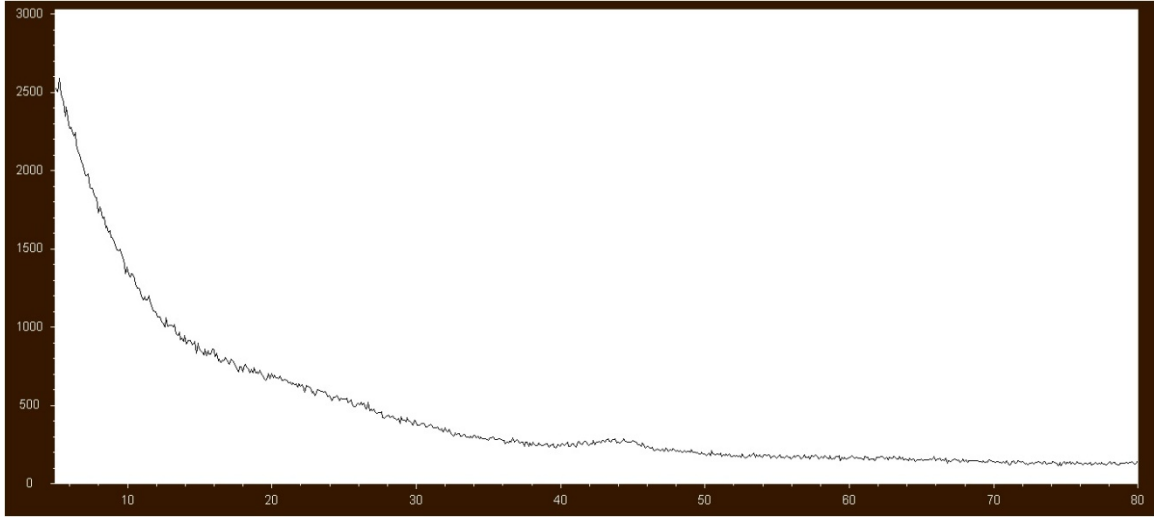
Çizelge 4.12. CDK6'ya ait elementel analiz sonuçları

Element Adı	Miktar (% m/m)
Karbon (C)	86.935
Hidrojen (H)	0.298
Kükürt (S)	-
Oksijen*(O)	12.766

(* Farktan hesaplanmıştır)

Ham numuneyle kıyaslandığında sentezlenen aktif karbon CDK6'da bulunan karbon miktarı %40.47'den %86.93'e yükselmiştir. Bu da biyokütle atığının aktif karbon sentezi için iyi bir hammadde olduğunu göstermektedir. Ayrıca ham numunede bulunan oksijen miktarı %53.79'dan %12.766'ya gerilemiştir. Bu da KOH ile aktivasyon mekanizmasının etkili bir sonucudur.

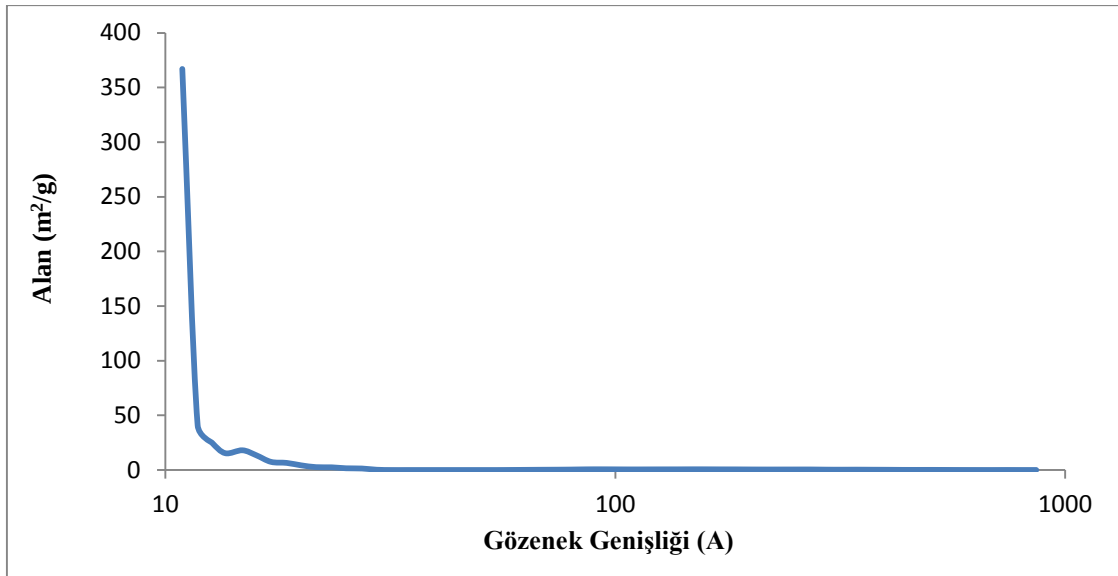
Ceviz Dış Kabuğundan KOH ile 1:3 oranında muamele edilerek aktive edilen aktif karbon CDK6'ya XRD Spektrumu şekil 4.46'da gösterilmiştir.



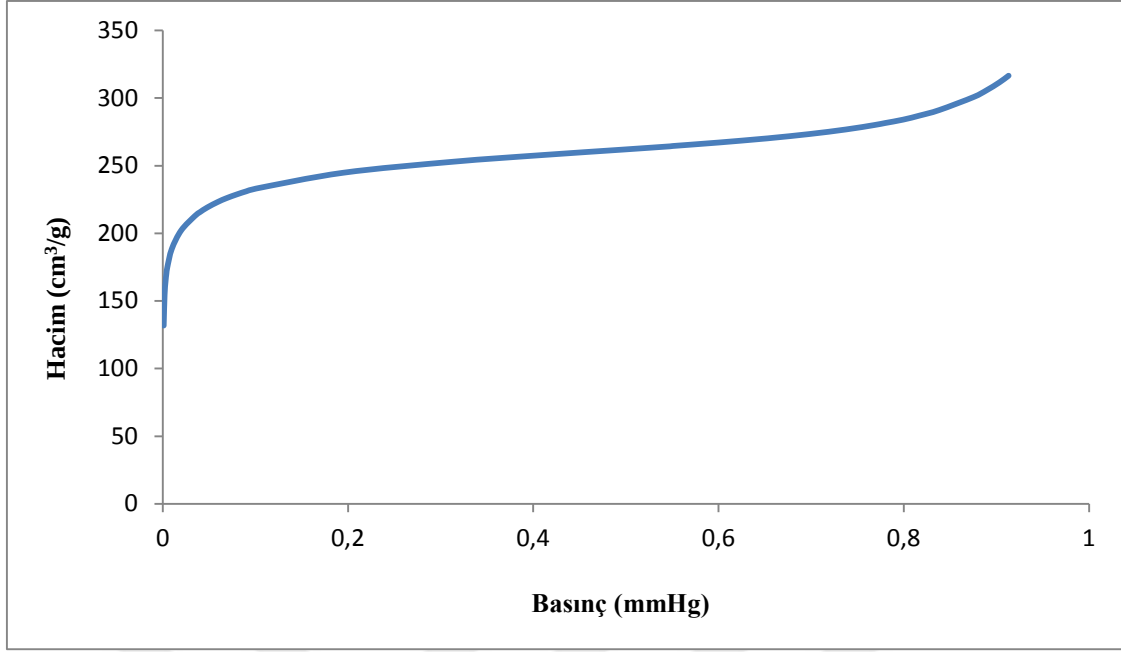
Şekil 4.46. CDK6'ya ait XRD spektrumu.

CDK6'ya ait XRD Spektrumu incelendiğinde; sentezlenen aktif karbonun artan KOH miktarı ile doğru orantılı olarak tamamen amorf bir yapıya doğru evrilmiştir. Aktif karbonun makromoleküler yapısı içinde 3 değişik amorf yapı bulunmaktadır. Aktif karbon yapısında kısmen de olsa kristalin bölgelere rastlanmıştır.

Öğütülmemiş ve karbonizasyon işlemine tabi tutulmamış Ceviz Dış Kabuğundan $ZnCl_2$ ile 1:1 oranında muamele edilerek aktive edilen aktif karbon CDK9'a ait BET Analiz sonuçları şekil 4.47 ve şekil 4.48'de gösterilmiştir.



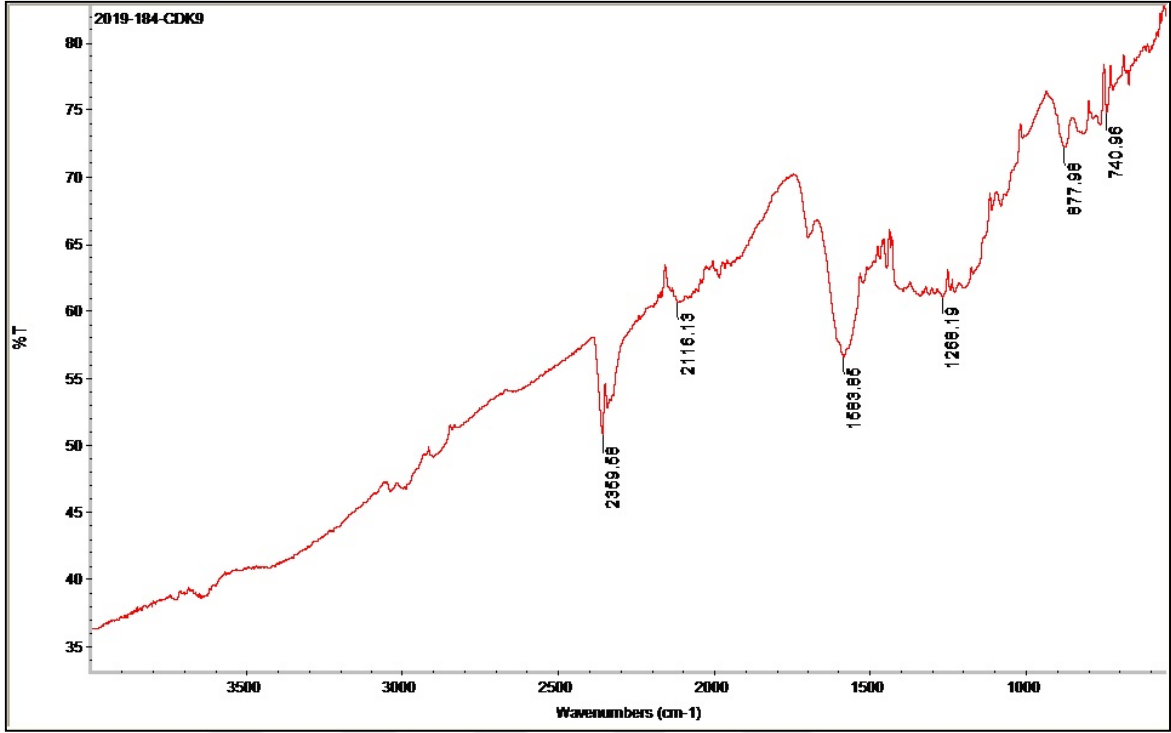
Şekil 4.47. CDK9'a ait gözenek boyut dağılım grafiği.



Şekil 4.48. CDK9'a ait N₂ adsorpsiyonu izoterm grafiği.

Grafik incelendiğinde; sentezlenen aktif karbon CDK9'un mikro gözenekler içerdiği görülmüştür. N₂ adsorpsiyonu belirli bir süre sabit kalmıştır. Ancak bağıl basınç 1'e yaklaşırken grafik eğrisinin az miktarda da olsa arttığı görülmüştür. Bu artış aktif karbon yapısında o basınç noktasında adsorpsiyonun sürdüğünü göstermektedir. Grafikteki artış sayesinde aktif karbon maksimum adsorpsiyon kapasitesine ulaşmıştır. Grafik sentezlenen aktif karbonun yapısında fazlaca mikro gözenekler içerdiğini göstermektedir. BET cihazı yardımıyla elde edilen veriler incelendiğinde mikro gözeneklerin fazla olduğu kanıtlanmıştır. Düşük basınç değerlerinde adsorpsiyon yapan mikro gözeneklerin daha fazla adsorpsiyon kapasitesi kalmadığından mezo gözeneklerin oluştuğu anlaşılmıştır. BET cihazından aldığımız sonuçlarda aktif karbon yapısında mezo gözeneklerin var olduğu kanıtlanmıştır.

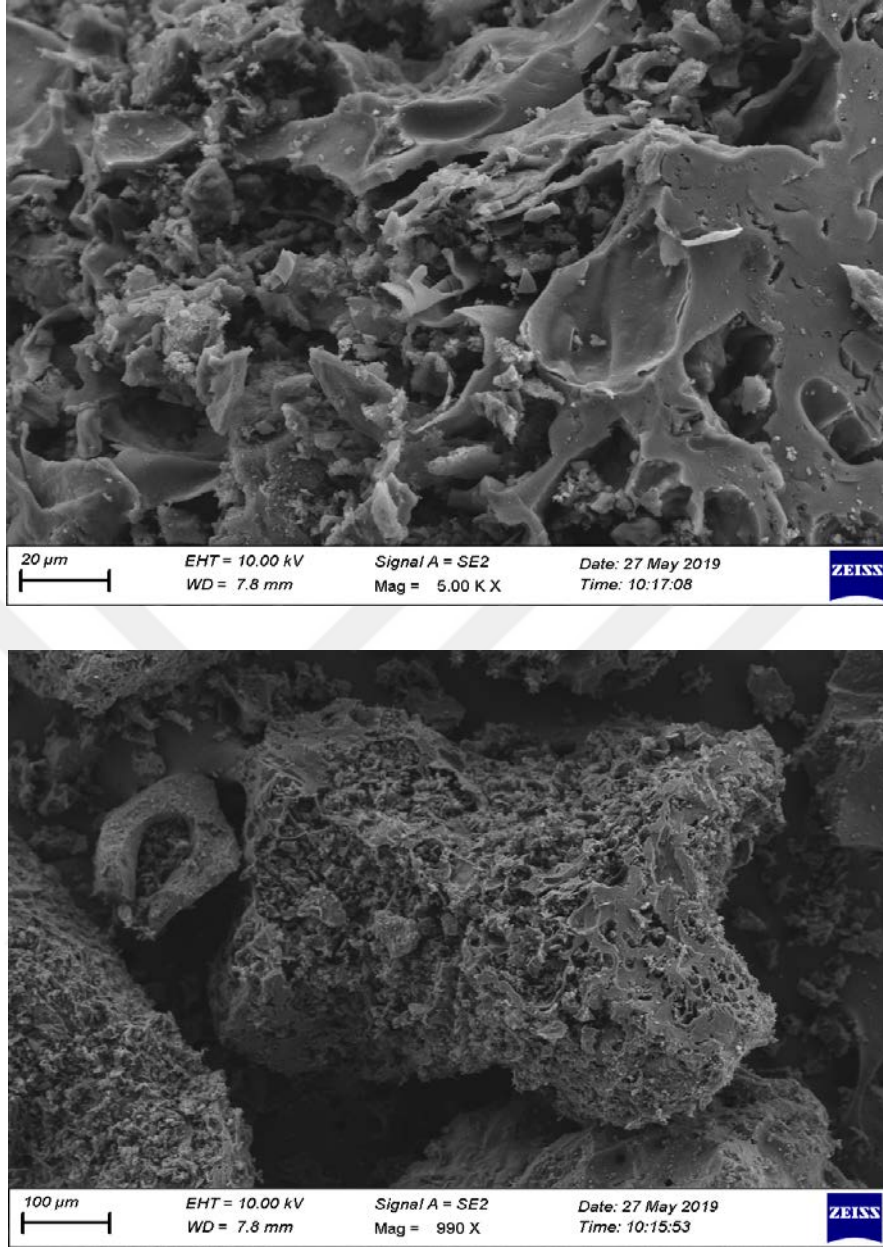
Öğütülmemiş ve karbonizasyon işlemine tabi tutulmamış Ceviz Dış Kabuğundan ZnCl₂ ile 1:1 oranında muamele edilerek aktive edilen aktif karbon CDK9'a ait FTIR Spektrumu şekil 4.49'da verilmiştir.



Şekil 4.49. CDK9'a ait FTIR spektrumu.

CDK9'a ait FTIR Spektrumu incelendiğinde; 2359 cm⁻¹ deki pik güçlü O=C=O geriliminden. 2116 cm⁻¹ deki pik alkin grubunun zayıf C≡C geriliminden. 1583 cm⁻¹ civarında görülen pikin nitro bileşiklerin güçlü N=O geriliminden ve 877 cm⁻¹ civarında görülen pikin alken grubunun C=C esnemesinden meydana geldiği şeklinde yorumlanmıştır (Xu ve ark., 2013).

Öğütülmemiş ve karbonizasyon işlemine tabi tutulmamış Ceviz Dış Kabuğundan ZnCl₂ ile 1:1 oranında muamele edilerek aktive edilen aktif karbon CDK9'a ait SEM görüntüleri şekil 4.50'de gösterilmiştir.



Şekil 4.50. CDK9'a ait SEM görüntüleri.

CDK9'a ait SEM görüntüleri incelendiğinde, sentezlenen aktif karbonun dış yüzeyinin oldukça pürüzlü olduğu görülmektedir. ZnCl_2 ile yapılan karbonizasyon/aktivasyon etkisiyle uçucu bileşenlerin uzaklaşması sonucunda çukurların oluştuğu görülmektedir. Buradan karbonizasyon/aktivasyon işlemi süresince gözeneklerin gelişerek yüzeyin heterojenliğe kavuştuğu ve aktif karbona dönüşümün gerçekleştiği sonucu çıkarılabilmektedir.

Öğütülmemiş ve karbonizasyon işlemine tabi tutulmamış Ceviz Dış Kabuğundan $ZnCl_2$ ile 1:1 oranında muamele edilerek aktive edilen aktif karbon CDK9'a ait Elementel Analiz sonuçları çizelge 4.13'te gösterilmiştir.

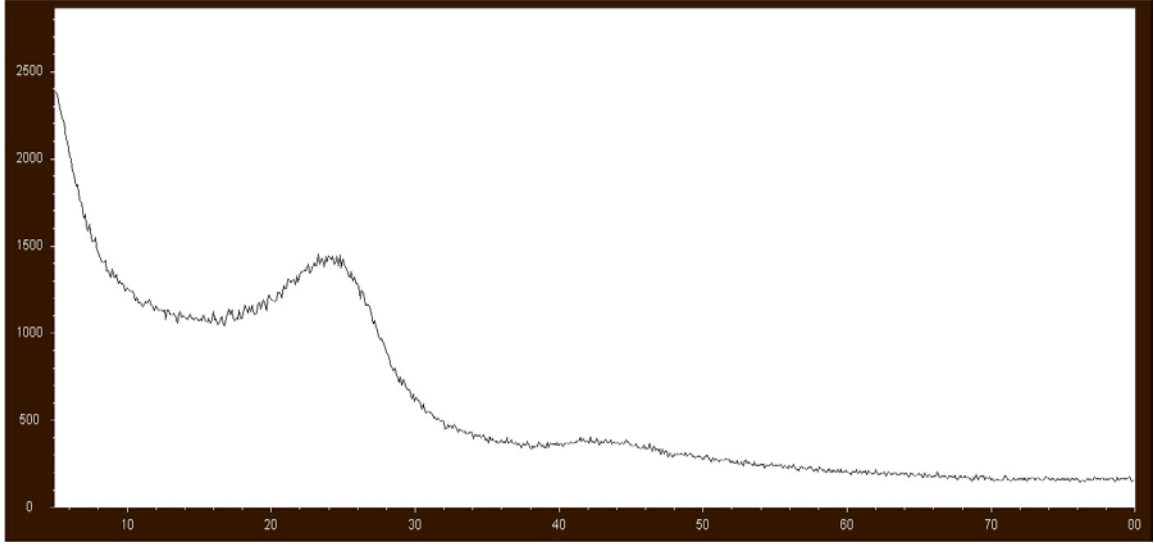
Çizelge 4.13. CDK9'a ait elementel analiz sonuçları

Element Adı	Miktar (% m/m)
Azot (N)	1.215
Karbon (C)	80.138
Hidrojen (H)	1.941
Kükürt (S)	0.394
Oksijen*(O)	16.311

(* Farktan hesaplanmıştır)

CDK9'a ait elementel analiz sonuçları incelendiğinde, sentezlenen aktif karbonun ham numuneye oranla daha yüksek karbon ve daha düşük H içeriğine sahip olduğunu göstermektedir. Aktif karbon sentezlenirken H ve O oranı fazlaca bulunan bileşenler önemli ölçüde ortamdan uzaklaştığı için aktif karbon örneğinin ham numuneye göre karbon içeriği artmıştır. Ayrıca $ZnCl_2$ 'nin kimyasal aktivasyonda kullanılmasından dolayı da yapıdan H ve O atomu uzaklaşmıştır. İstenmeyen maddelerin giderilmesi ile karbon içeriğindeki bu önemli artış aktif karbonun aktivitesinin ve yüzey alanının da gelişmesinde önemli bir rol oynamaktadır.

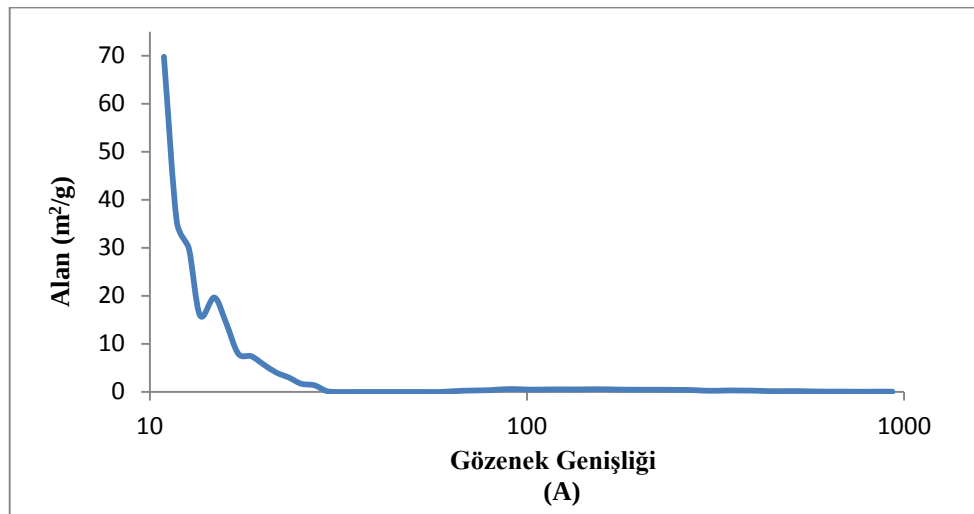
Öğütülmemiş ve karbonizasyon işlemine tabi tutulmamış Ceviz Dış Kabuğundan $ZnCl_2$ ile 1:1 oranında muamele edilerek aktive edilen aktif karbon CDK9'a ait XRD Spektrumu şekil 4.51'de gösterilmiştir.



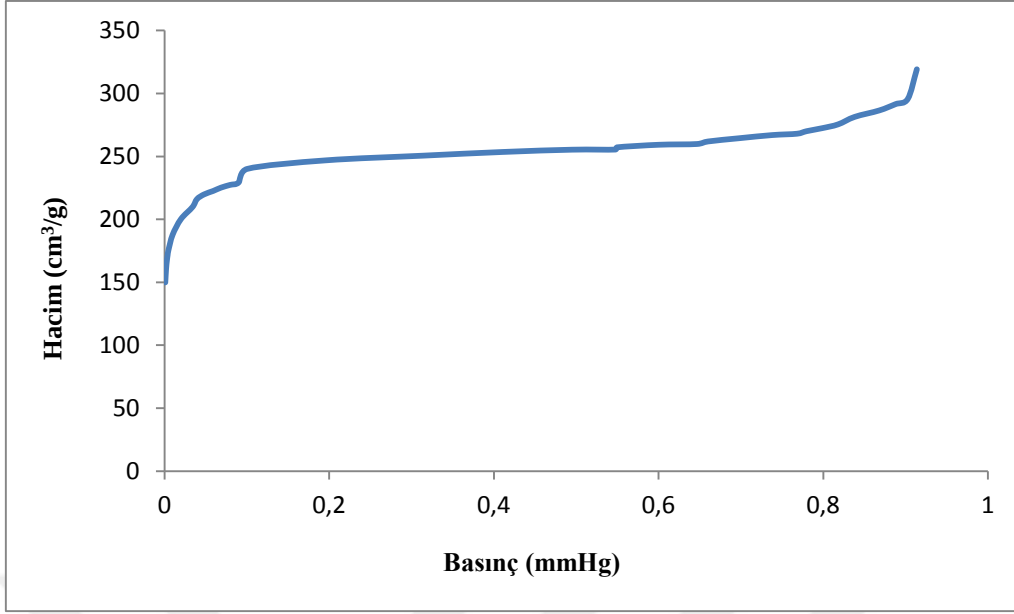
Şekil 4.51. CDK9'a ait XRD spektrumu.

CDK9'a ait XRD Spektrumu incelendiğinde; maddenin amorf yapıda olduğu açıkça görülmekte ve piklerin geniş çıkması da kısmen kristalli bölgelerin de bulunduğu yorumlanmıştır. Yapının 3 farklı amorf fazdan oluştuğu ifade edilebilir. 25 2theta civarındaki amorf pik genellikle grafitik yapıya. 43 2theta civarındaki amorf pik ise grafen yapıya atfedilmektedir.

Öğütülmüş ve karbonizasyon işlemine tabi tutulmamış Ceviz Dış Kabuğundan $ZnCl_2$ ile 1:1 oranında muamele edilerek aktive edilen aktif karbon CDK10'a ait BET Analiz sonuçları şekil 4.52 ve şekil 4.53'te gösterilmiştir.



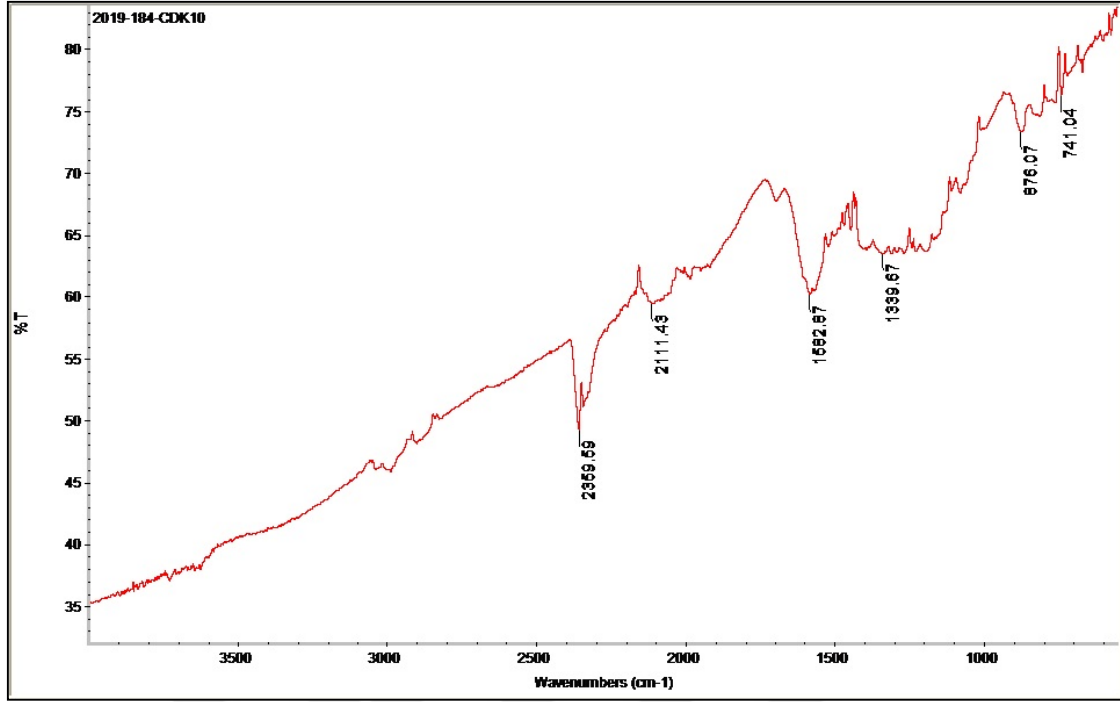
Şekil 4.52. CDK10'a ait gözenek boyut dağılım grafiği.



Şekil 4.53. CDK10'a ait N₂ adsorpsiyonu izoterm grafiği.

CDK10'a ait N₂ adsorpsiyonu izoterm grafiği incelendiğinde, sentezlenen aktif karbon yapısında oranla fazlaca mikro gözeneğin mevcut olduğu ve aktif karbona iletilen azotun belirli zaman aralığında adsorplanıp durakladığı görülmüştür. Bu durum sentezlenen aktif karbonun yapısındaki mikro gözeneklerin dolmasıyla adsorpsiyon kapasitesi kalmadığının ya da çok kaldığının göstergesi olarak açıklanabilir.

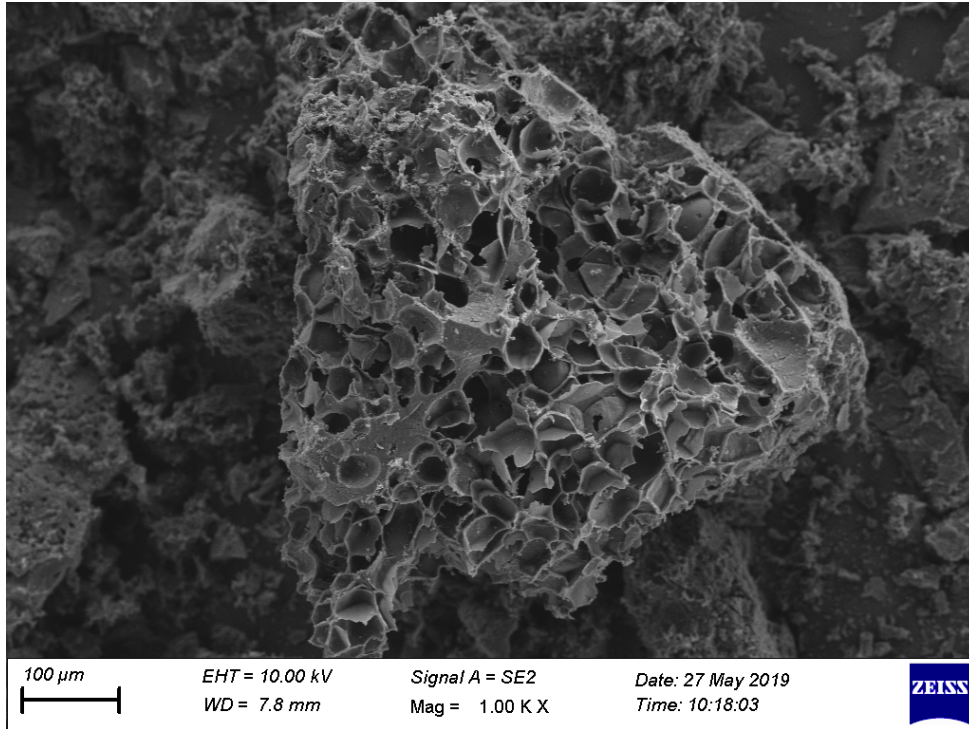
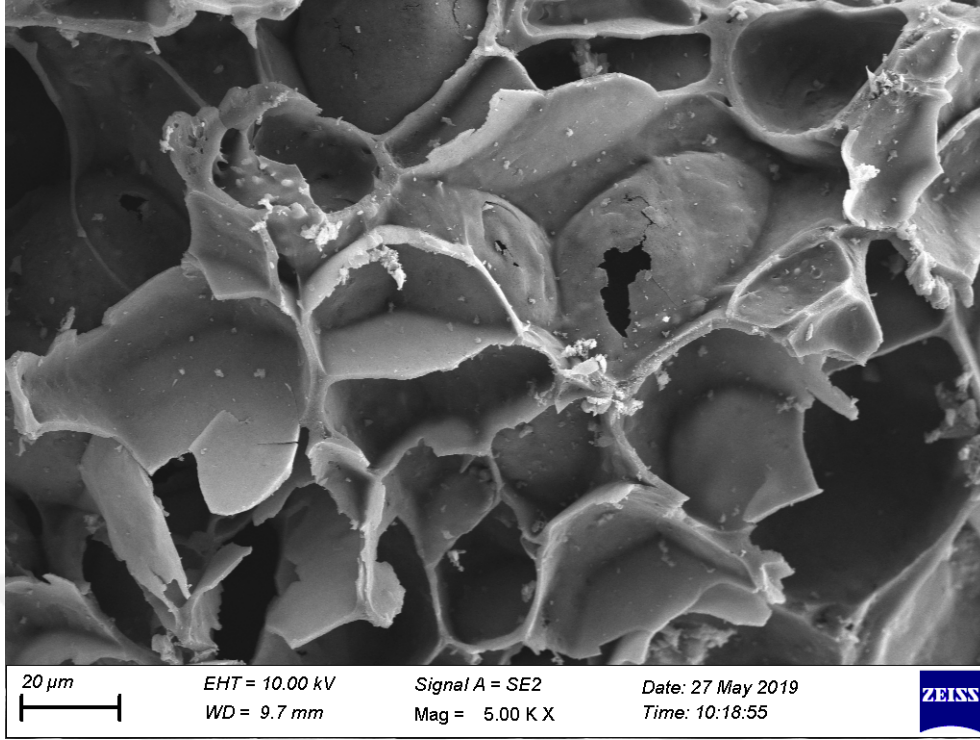
Öğütülmüş ve karbonizasyon işlemine tabi tutulmamış Ceviz Dış Kabuğundan ZnCl₂ ile 1:1 oranında muamele edilerek aktive edilen aktif karbon CDK10'a ait FTIR Spektrumu şekil 4.54'te gösterilmiştir.



Şekil 4.54. CDK10'a ait FTIR spektrumu.

CDK10'a ait FTIR Spektrumu incelendiğinde; 2359 cm^{-1} deki pik güçlü $\text{O}=\text{C}=\text{O}$ geriliminden, 2111 cm^{-1} deki pik alkin grubunun zayıf $\text{C}\equiv\text{C}$ geriliminden, 1582 cm^{-1} deki pikin nitro bileşiklerin güçlü $\text{N}=\text{O}$ geriliminden ve 876 cm^{-1} civarında görülen pikin alken grubunun $\text{C}=\text{C}$ esnemesinden meydana geldiği şeklinde yorumlanmıştır (Xu ve ark., 2013).

Öğütülmüş ve karbonizasyon işlemine tabi tutulmamış Ceviz Dış Kabuğundan ZnCl_2 ile 1:1 oranında muamele edilerek aktive edilen aktif karbon CDK10'a ait SEM görüntüleri şekil 4.55'te gösterilmiştir.



Şekil 4.55. CDK10'a ait SEM görüntüleri.

CDK10'a ait SEM görüntüleri incelendiğinde, sentezlenen aktif karbonun ham numune görüntüsüne kıyasla farklılık gösterdiği ve yeni bir yapı meydana geldiği

gözlenmiştir. Ham numunede pek fazla gözenek görülmemesine karşın aktif karbon sentezi sonrasında ortaya çıkan gözenekler açıkça görülmektedir. Burada kimyasal aktivasyon ve karbonizasyon işlemi süresince numunede gözeneklerin geliştiği ve yüzeyin heterojen bir yapıya kavuştuğu görülmektedir. Bu durum, ham numunenin aktif karbona dönüştüğünün göstergesidir ve SEM görüntüleri ile belirgin bir şekilde görülmektedir.

Öğütülmüş ve karbonizasyon işlemine tabi tutulmamış Ceviz Dış Kabuğundan $ZnCl_2$ ile 1:1 oranında muamele edilerek aktive edilen aktif karbon CDK10'a ait Elementel Analiz sonuçları çizelge 4.14'te verilmiştir.

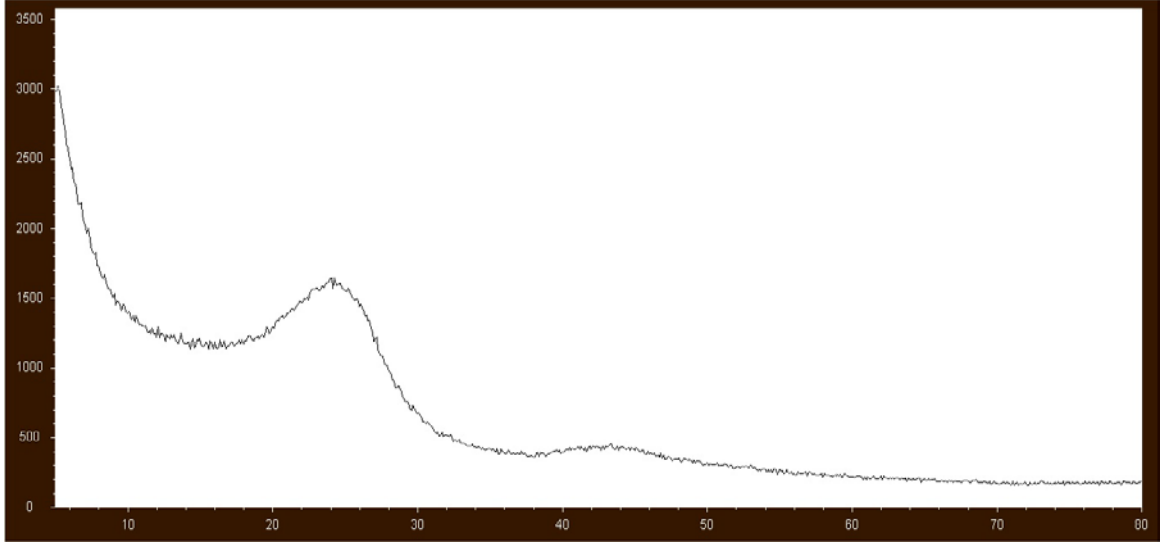
Çizelge 4.14. CDK10'a ait elementel analiz sonuçları

Element Adı	Miktar (% m/m)
Azot (N)	1.615
Karbon (C)	82.895
Hidrojen (H)	2.191
Kükürt (S)	-
Oksijen*(O)	13.298

(*Farktan hesaplanmıştır)

Sentezlenen aktif karbonun elementel analiz sonucuna incelendiğinde hammaddeye kıyasla fazla miktarda karbona sahip olduğu görülmüştür. Bu da aktif karbonun karbonca zenginleştirildiğini ortaya koymaktadır. Zira aktif karbon sentezinde yapının karbon miktarının zenginleştirilmesi hedeflenmektedir.

Öğütülmüş ve karbonizasyon işlemine tabi tutulmamış Ceviz Dış Kabuğundan $ZnCl_2$ ile 1:1 oranında muamele edilerek aktive edilen aktif karbon CDK10'a ait XRD Spektrumu şekil 4.56'da gösterilmiştir.



Şekil 4.56. CDK10'a ait XRD spektrumu.

CDK10'a ait XRD Spektrumu incelendiğinde; maddenin amorf yapıda olduğu açıkça görülmekte ve piklerin geniş çıkması da kısmen kristalli bölgelerin de bulunduğu yorumlanmıştır. Yapının 3 farklı amorf fazdan oluştuğu ifade edilebilir. 25 2theta civarındaki amorf pik genellikle grafitik yapıya 43 2theta civarındaki amorf pik ise grafen yapıya atfedilmektedir.

Antep Fıstığı dış kabuğundan elde edilen aktif karbonlarda olduğu gibi, ceviz dış kabuğundan iki farklı kimyasalla aktive edilen 5 adet aktif karbonun XRD analiz sonuçları yorumlanırken, aktif karbonun yapısında keskin piklere ve kristal faza kısmen rastlandığı ve tamamıyla amorf yapıda olduğu görülmüştür. Ayrıca önceki çalışmalar incelendiğinde aktif karbon yapılarının amorf halde olmasının normal olduğu sentezleme şartları göz önünde bulundurulduğunda hiç bir keskin pikin görülmediği anlaşılmıştır. Bütün aktif karbonların 3 farklı amorf faz yapısında olduğu anlaşılmaktadır. Tüm örneklerin KOH aktivasyonu sonucu grafit ve grafen yapıya dönüştüğü ifade edilebilir.

Ceviz dış kabuğundan iki farklı kimyasal (KOH ve $ZnCl_2$) ile aktive edilen 5 adet aktif karbonun SEM görüntüleri incelendiğinde ham numuneye kıyasla mikro ve mezo gözeneklerin gözle görülebilir derecede arttığı gözlemlenmiştir.

Adsorpsiyon kapasitesi bir adsorban için önemli bir özelliktir. Adsorpsiyon kapasitesi çoğunlukla adsorbanın yüzey alanının artmasıyla artar. Ancak adsorpsiyon prosesinde tek ölçüt yüzey alanı değildir. Adsorplanan materyalin büyüklüğü ve

adsorbanın gözenek boyutu adsorpsiyon prosesinde etkilidir. Bundan dolayı adsorpsiyon kapasitesi yorumlanırken bu özellikler de göz önünde bulundurulmalıdır.

Çizelge 3.4'te belirtildiği üzere hammadde olarak kullanılan ceviz dış kabuğu ve Antep fıstığı dış kabuğundan, iki farklı kimyasal (KOH ve $ZnCl_2$) kullanılarak kimyasal aktivasyonla toplamda 10 adet aktif karbon üretilmiştir. Bu aktif karbonların BET yüzey alanları ve içerdikleri gözeneklerin boyutları çizelge 4.3 ve 4.9' da gösterilmiştir.

Antep fıstığı dış kabuğundan üretilen aktif karbonların BET ölçümleri sonucunda, mikro gözeneklerin mezo gözeneklere göre fazlaca yer kapladığı görülmüştür. KOH ile yapılan aktivasyon sonucunda en yüksek BET yüzey alanına sahip aktif karbonun AFDK6 kodlu aktif karbon olduğu görülmüştür. KOH ile 1:3 emdirme oranıyla hazırlanan AFDK6'da BET yüzey alanı $1324.23 \text{ m}^2/\text{g}$ olarak ölçülmüş olup yine aynı aktif karbon $937.09 \text{ m}^2/\text{g}$ mikro gözenek ve $387.14 \text{ m}^2/\text{g}$ mezo gözenek içermektedir. $ZnCl_2$ ile yapılan aktivasyon sonucunda en yüksek BET yüzey alanına sahip aktif karbonun AFDK9 olduğu ve bu aktif karbonun $ZnCl_2$ ile 1:1 emdirme oranında hazırlandığı görülmüştür. AFDK9 kodlu aktif karbonun BET yüzey alanı $449.02 \text{ m}^2/\text{g}$ olarak ölçülmüş olup, mikro gözeneklerin $354.91 \text{ m}^2/\text{g}$ ve mezo gözeneklerin $94.11 \text{ m}^2/\text{g}$ yer kapladığı anlaşılmıştır.

Ceviz dış kabuğundan üretilen aktif karbonların BET ölçümleri yapıldığında, Antep fıstığı dış kabuğundan farklı olarak KOH ile aktivasyonda mezo gözeneklerin mikro gözeneklerden fazla olduğu tespit edilmiştir. Bu da KOH kimyasal maddesinin ceviz dış kabuğunda mezo gözenek boyutunu daha da artırdığını göstermektedir. KOH ile yapılan aktivasyon sonucunda en yüksek BET yüzey alanına sahip aktif karbonun KOH ile 1:3 oranında emdirme ile hazırlanan CDK6 kodlu aktif karbonda olduğu ve BET yüzey alanının $2347.4 \text{ m}^2/\text{g}$ gibi yüksek bir değere ulaştığı tespit edilmiştir. Yine KOH ile 1:2 emdirme oranında hazırlanan CDK5 kodlu aktif karbonun BET yüzey alanının $1927.32 \text{ m}^2/\text{g}$ olduğu ve bu aktif karbonun da iyi bir adsorban madde olarak kullanılabileceğini göstermiştir. CDK6 kodlu aktif karbonda mezo gözeneklerin $2329.19 \text{ m}^2/\text{g}$ yer kapladığı belirlenmiştir.

Ceviz dış kabuğundan $ZnCl_2$ ile 1:1 emdirme oranında hazırlanan aktif karbonlara bakıldığında ise, CDK9 kodlu aktif karbonun BET yüzey alanının $749.83 \text{ m}^2/\text{g}$ olduğu, mikro gözeneklerin $455.56 \text{ m}^2/\text{g}$ ve mezo gözeneklerin $294.27 \text{ m}^2/\text{g}$ yer kapladığı tespit edilmiştir.

Üretilen tüm aktif karbonların C. H. N. S ve O değerleri tek bir tablo halinde aşağıda verilmiştir.

Çizelge 4.15. Aktif karbonlar için elementel analiz sonuçları

	C (% m/m)	H (% m/m)	N (% m/m)	S (% m/m)	O* (% m/m)
AFDK1	45.542	5.586	2.633	-	46.239
AFDK4	70.590	1.172	0.482	-	27.765
AFDK5	91.116	1.236	-	-	7.648
AFDK6	90.138	0.661	0.509	-	8.692
AFDK9	70.315	2.099	1.517	-	26.068
AFDK10	82.224	2.577	1.924	-	13.274
CDK1	40.479	4.703	1.022	-	
CDK4	87.742	0.247	-	-	12.011
CDK5	88.545	0.265	-	-	11.190
CDK6	86.935	0.298	-	-	12.766
CDK9	80.138	1.941	1.215	0.394	16.311
CDK10	82.895	2.191	1.615	-	13.298

*:Farktan hesaplanmıştır.

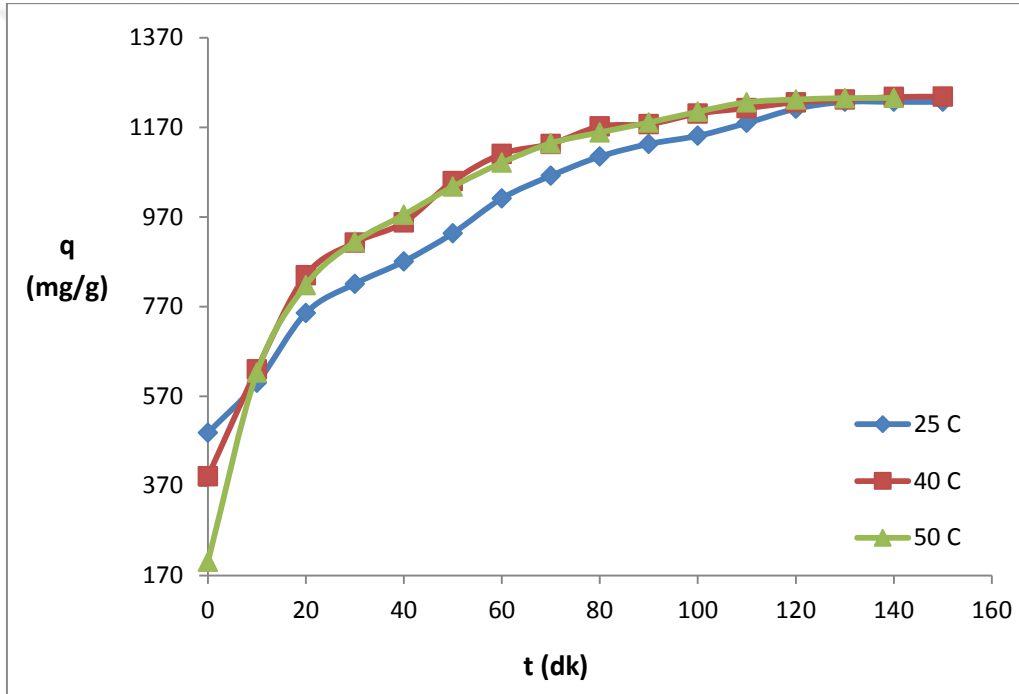
Tüm bu BET yüzey alanı ölçümleri sonucunda, boyarmadde adsorpsiyonunda en yüksek BET yüzey alanına sahip aktif karbon olan CDK6'nın kullanılmasına karar verilmiştir.

4.4. Kinetik Çalışmalar

CDK6 kodlu aktif karbon üzerine Reactive Blue 19 ve Reactive Red 195 boyarmadde adsorpsiyonu çalışılmıştır.

4.4.1. Adsorplanan madde miktarının zamanla değişimi

Adsorpsiyon kinetiği çalışmamızda; 1250 ppm 1 litre RB19 çözeltisine 1 gram aktif karbon numunesi eklenerek belirli zaman aralıklarında numune alınmış olup, membran filtre yardımıyla süzildükten sonra UV/VIS cihazında her iki boyarmadde için literatürce belirlenen dalga boylarında konsantrasyonlar belirlenerek çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Bu çalışma 25°C, 40°C ve 50°C olmak üzere üç farklı sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir. CDK6 kodlu aktif karbonun adsorplanan madde miktarının zamana göre değişim grafiği şekil 4.57’de verilmiştir.

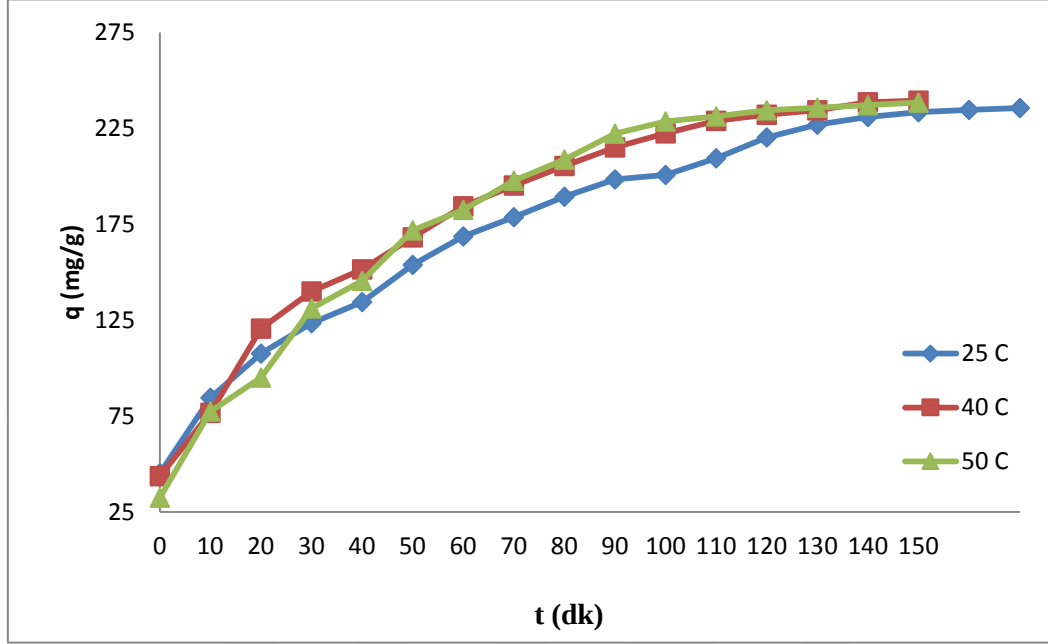


Şekil 4.57. CDK6 Kodlu Numune için Adsorplanan RB19 Miktarının Zamanla Değişim Grafiği.

Grafik incelendiğinde sıcaklığın artmasıyla aktif karbonun adsorpsiyon hızının yükseldiği ve çözeltiyi temizleme süresinin azaldığı görülmüştür.

İkinci çalışmada; 250 ppm 1 litre RR195 çözeltisine 1 gram aktif karbon numunesi eklenerek çalışılmıştır. Bu çalışma 25°C, 40°C ve 50°C olmak üzere üç farklı sıcaklıkta

gerçekleştirilmiştir. CDK6 kodlu aktif karbonun adsorplanan madde miktarının zamana göre değişim grafiği şekil 4.58’de verilmiştir.



Şekil 4.58. CDK6 Kodlu Numune için Adsorplanan RR195 Miktarının Zamanla Değişim Grafiği.

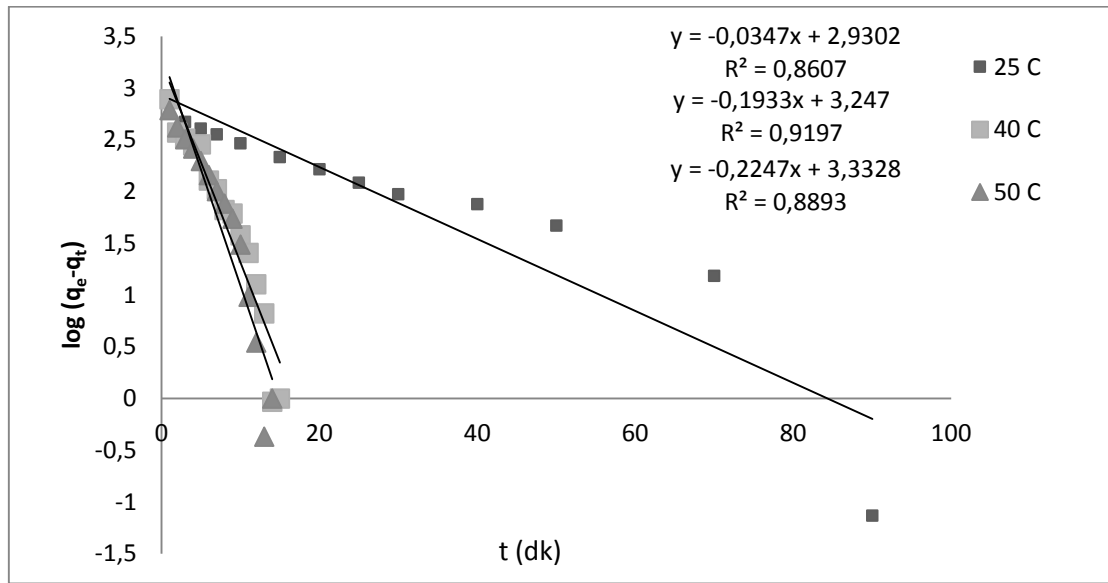
İkinci deney sonucunda sıcaklığın artmasıyla aktif karbonun adsorpsiyon hızının nispeten yükseldiği ve çözeltiyi temizleme süresinin azaldığı görülmüştür.

Adsorpsiyon hızının başlangıçta çok yüksek olması, aktif karbonun öncelikle dış yüzeyinin, yani film tabakasının dolduğuna işaret eder. Dış yüzeyin dolmasından sonra daha yavaş bir şekilde takip eden süreler içerisinde adsorbat iyonlarının gözenek içlerine doğru hareketi söz konusudur. Bu hareket, adsorpsiyon hızını sınırlayıcı basamak olan adsorbat moleküllerinin tanecik içlerine doğru difüzyonu olarak düşünülebilir. Son basamakta ise adsorpsiyonun dengeye ulaştığı basamaktır ve bu asamada doygunluğa ulaşıldığından, çok daha az adsorbat molekülü adsorplanır. Bu asamadan sonra adsorpsiyon çok yavaş olarak cereyan eder (Cheung ve ark., 2007).

4.4.2. Yalancı birinci mertebe kinetik çalışması

CDK6 kodlu aktif karbona RB19 ve RR195 boyarmaddelerinin 25, 40 ve 50 °C adsorpsiyonuna ait değerler yalancı birinci mertebe kinetiğine göre grafiğe aktarılmıştır. Grafikler şekil 4.59 ve 4.60’da gösterilmiş, sonuçlar çizelge 4.15 ve 4.16’da verilmiştir.

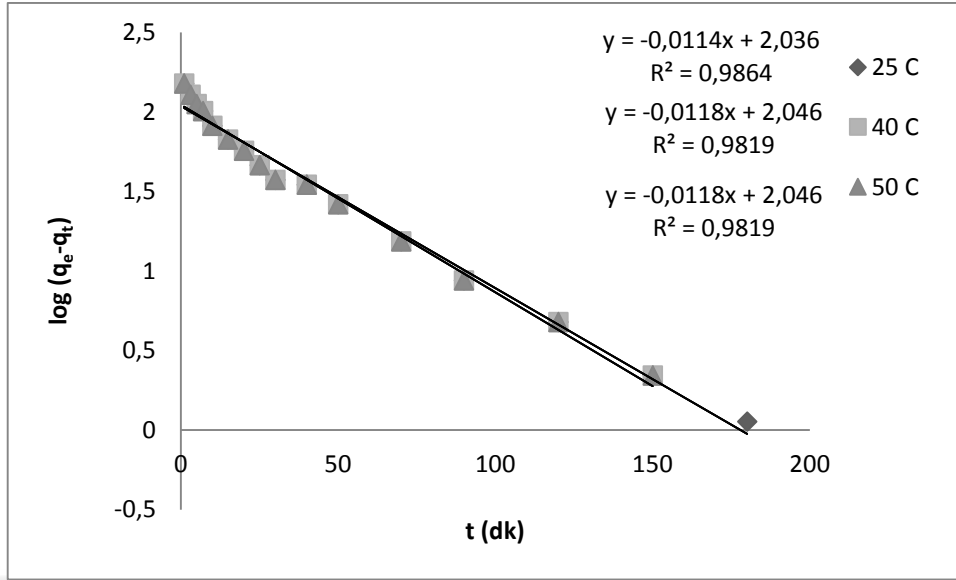
Grafikler formül 3.15’te belirtilen $\log (q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2.303} t$ uyarınca çizilmiş ve hesaplamalar aşağıda verilmiştir.



Şekil 4.59. CDK6 kodlu numune için 25, 40 ve 50 °C de RB19 adsorpsiyonu yalancı birinci mertebe kinetik grafiği.

Çizelge 4.16. CDK6 kodlu numune için 25, 40 ve 50 °C de RB19 adsorpsiyonu yalancı birinci mertebe kinetik sonuçları

Sıcaklık (K)	qe deneysel	Yalancı 1. Mertebe Kinetik Çalışması		
		qe	k1	R ²
298	1227.166	551.442	0.079	0.86
313	1238.921	327.416	0.44	0.91
323	1236.001	374.11	0.51	0.88



Şekil 4.60. CDK6 kodlu numune için 25, 40 ve 50 °C de RR195 adsorpsiyonu yalancı birinci merteye kinetik grafiği.

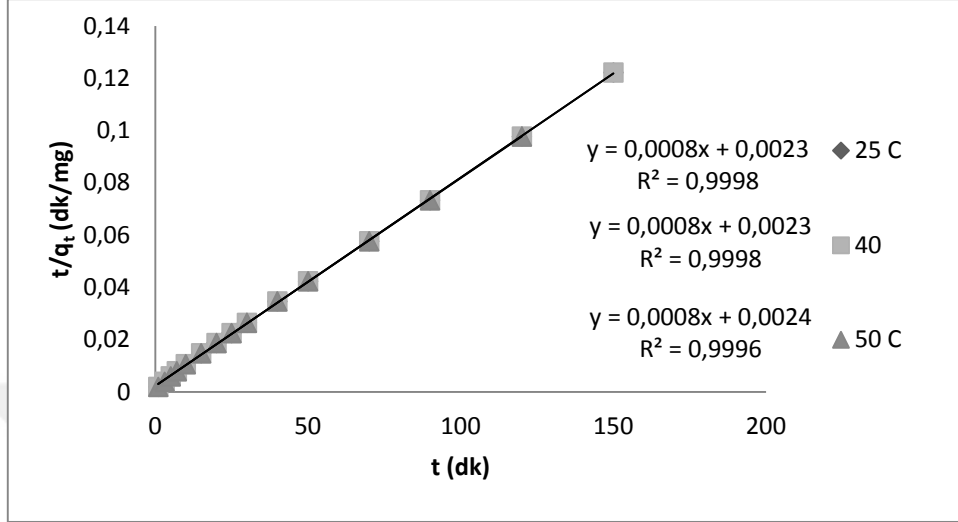
Çizelge 4.17. CDK6 kodlu numune için 25, 40 ve 50 °C de RR195 adsorpsiyonu yalancı birinci dereceden kinetik sonuçları

Sıcaklık (K)	Q _e deneysel	Yalancı 1. Mertebe Kinetik Çalışması		
		q _e	k ₁	R ²
298	235.744	95.609	0.026	0.98
313	239.564	97.701	0.027	0.98
323	238.531	86.936	0.027	0.98

4.4.3. Yalancı ikinci merteye kinetik çalışması

CDK6 kodlu numune üzerinde RB19 ve RR195 boyarmaddelerinin 25, 40 ve 50 °C adsorpsiyonuna ait veriler yalancı ikinci merteye kinetiğine göre grafiğe aktarılmıştır. Grafikler şekil 4.61 ve 4.62’de gösterilmiş, sonuçlar çizelge 4.17 ve 4.18’de verilmiştir.

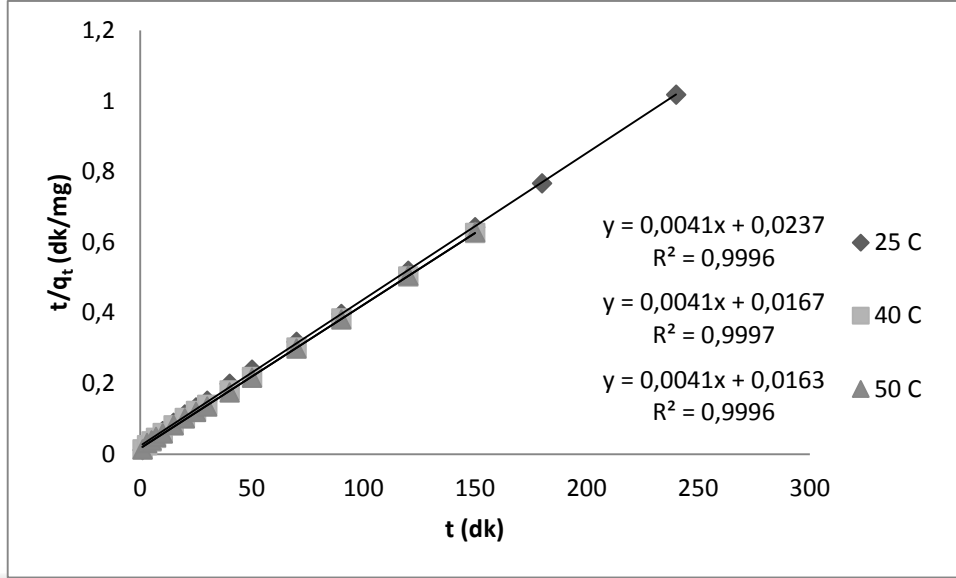
Çalışmadaki grafikler formül 3.17’de belirtilen $\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t$ uyarınca çizilmiş ve hesaplamalar aşağıda verilmiştir.



Şekil 4.61. CDK6 kodlu numune için 25, 40 ve 50 °C de RB19 adsorpsiyonu yalancı ikinci merteye kinetik grafiği.

Çizelge 4.18. CDK6 kodlu numune için 25, 40 ve 50 °C de RB19 adsorpsiyonu yalancı ikinci merteye kinetik sonuçları

Sıcaklık (K)	q_e deneysel	Yalancı 2. Merteye Kinetik Çalışması		
		q_e	K_2	R^2
298	1227.166	1250	0.0002	0.99
313	1238.921	1250	0.0004	0.99
323	1236.002	1250	0.0004	0.99



Şekil 4.62. CDK6 kodlu numune için 25, 40 ve 50 °C de RR195 adsorpsiyonu yalancı ikinci mertebe kinetik grafiği.

Çizelge 4.19. CDK6 kodlu numune için 25, 40 ve 50 °C de RR195 adsorpsiyonu yalancı ikinci mertebe kinetik sonuçları

Sıcaklık (K)	q _e deneysel	Yalancı 2. Mertebe Kinetik Çalışması		
		q _e	K ₂	R ²
298	235.744	243.902	0.0007	0.99
313	239.564	243.902	0.0001	0.99
323	238.531	243.902	0.0001	0.99

CDK6 aktif karbonunun RB19 ve RR195 boya larına ait yalancı 1.mertebe kinetiği verileri incelendiğinde R² değerleri yüksek görünmesine rağmen söz konusu değerlerin daha yüksek olduğu yalancı 2.mertebe kinetiğine uyduğu açıkça görülmektedir.

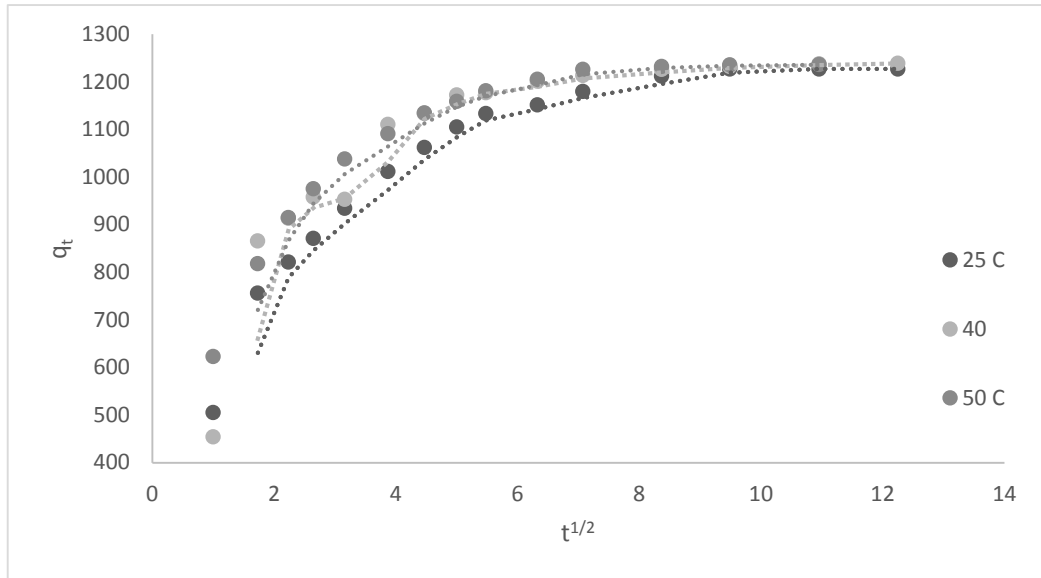
Nitekim; aktif karbon miktarı + boya konst. + çözücü miktarı bileşenlerini göz önüne aldığımızda çözücü (su) konsantrasyonu çok yüksek olduğundan adsorpsiyon kinetiğinin yalancı 2.mertebe olması gerekmektedir.

Ayrıca; 1.mertebe kinetiği grafiğinde R^2 değerlerinin yüksek çıkması boya konsantrasyonunun aktif karbon konsantrasyonu yanında yüksek olması ile açıklanabilir.

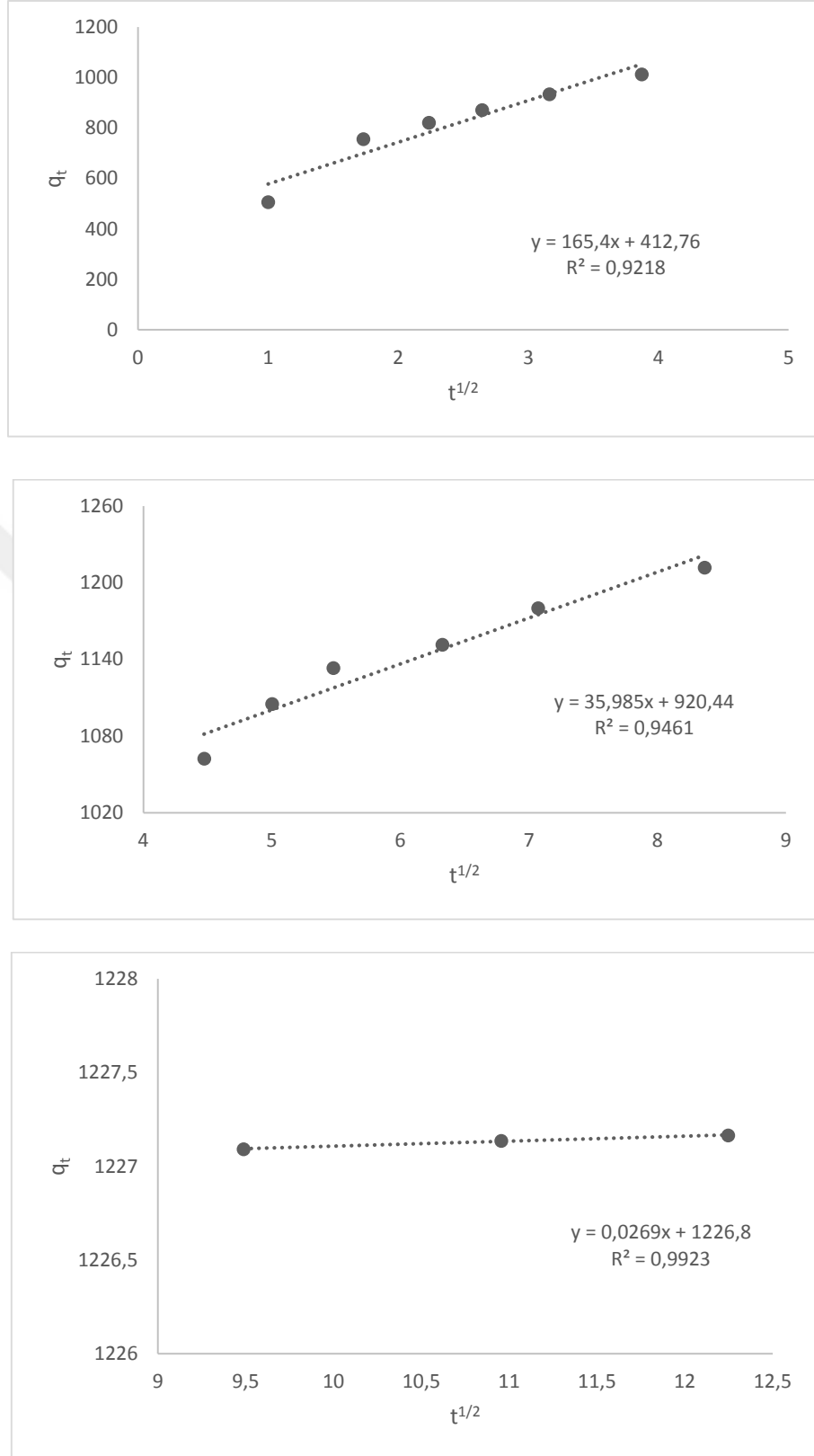
4.4.4. Partikül içi difüzyon kinetik çalışması

CDK6 kodlu numune üzerinde RB19 ve RR195 boyarmaddelerinin 25, 40 ve 50 °C adsorpsiyonuna ait değerler partikül içi difüzyon kinetiğine göre grafiğe aktarılmıştır. Partikül içi Difüzyon grafikleri çizilirken 3 bölgeye ayrılmış olup, birinci bölge boya moleküllerinin çözelti ortamından aktif karbon yüzeyine taşınması, ikinci bölge boya moleküllerinin aktif karbonun gözenekleri içerisine adsorplanması ve üçüncü bölge adsorpsiyon prosesinin dengeye ulaşması şeklinde değerlendirilerek grafiklere aktarılmıştır. Bu sıraya göre çizilen grafikler şekil 4.63, 4.64, 4.65, 4.66, 4.67, 4.68, 4.69 ve 4.70'de gösterilmiş, sonuçlar çizelge 4.19, 4.20, 4.21, 4.22, 4.23 ve 4.24'te verilmiştir.

Çalışmadaki grafikler formül 3.20'de belirtilen $q_t = k_i \cdot t^{1/2} + C$ uyarınca çizilmiş ve hesaplamalar aşağıda verilmiştir.



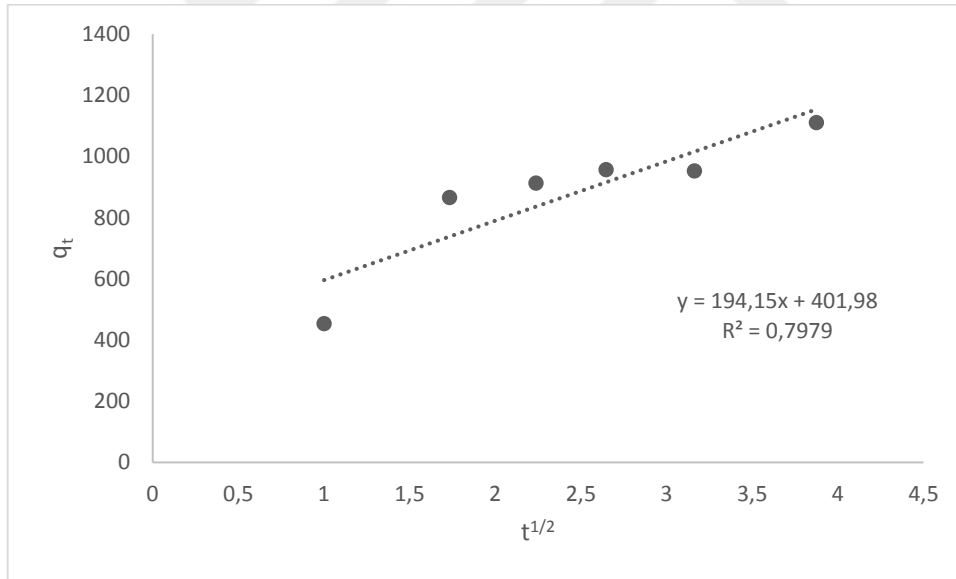
Şekil 4.63. CDK6 kodlu numune için 25, 40 ve 50 °C de RB19 adsorpsiyonu partikül içi difüzyon kinetiği grafiği.

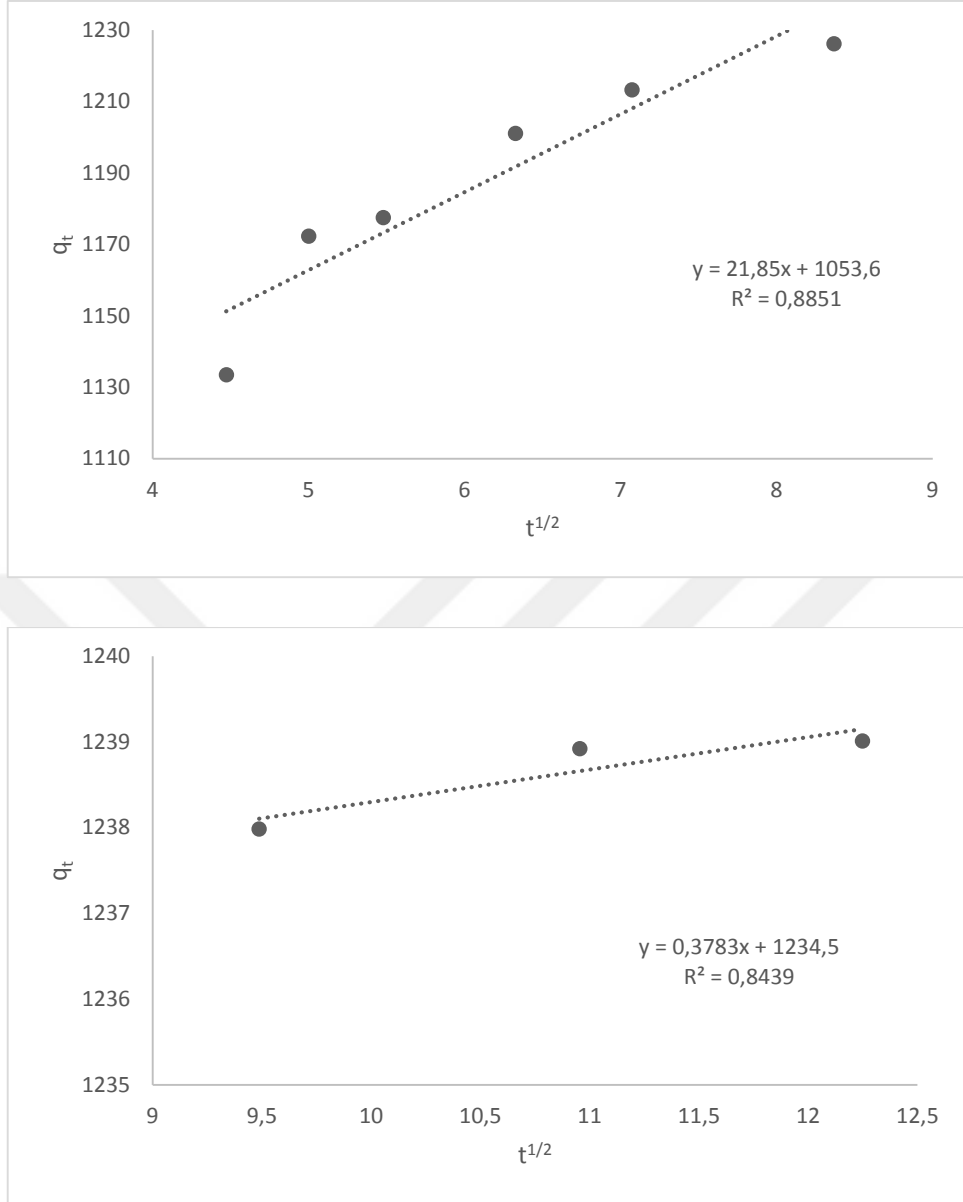


Şekil 4.64. CDK6 kodlu numune için 25 °C de RB19 adsorpsiyonu partikül içi difüzyon kinetiği grafikleri.

Çizelge 4.20. CDK6 kodlu numune için 25 °C de RB19 adsorpsiyonu birinci, ikinci ve üçüncü bölge partikül içi difüzyon kinetiği sonuçları.

Bölgeler	Partikül İçi Difüzyon Kinetik Çalışması		
	K_{in}	c	R^2
1	165.40	412.76	0.92
2	35.98	920.44	0.94
3	0.026	1226.80	0.99

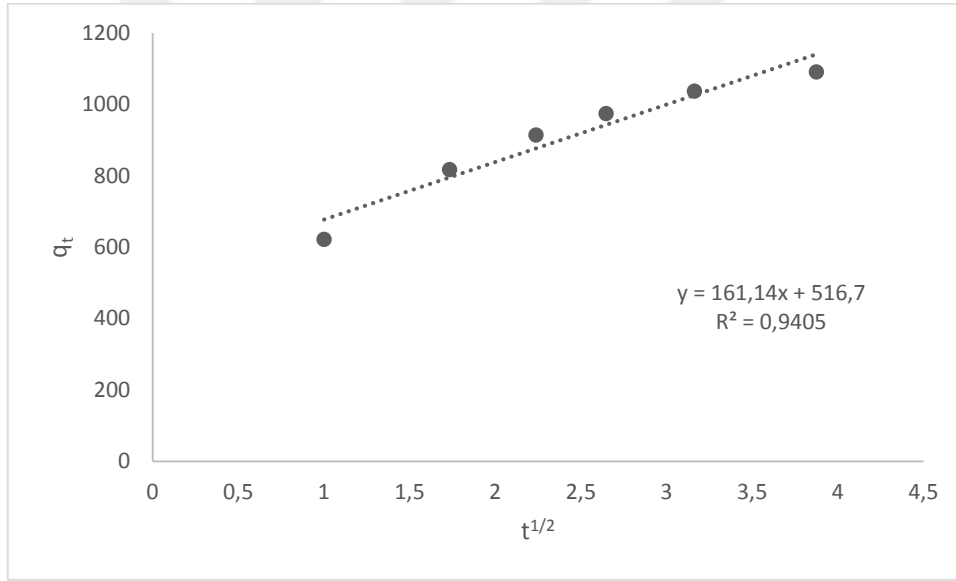


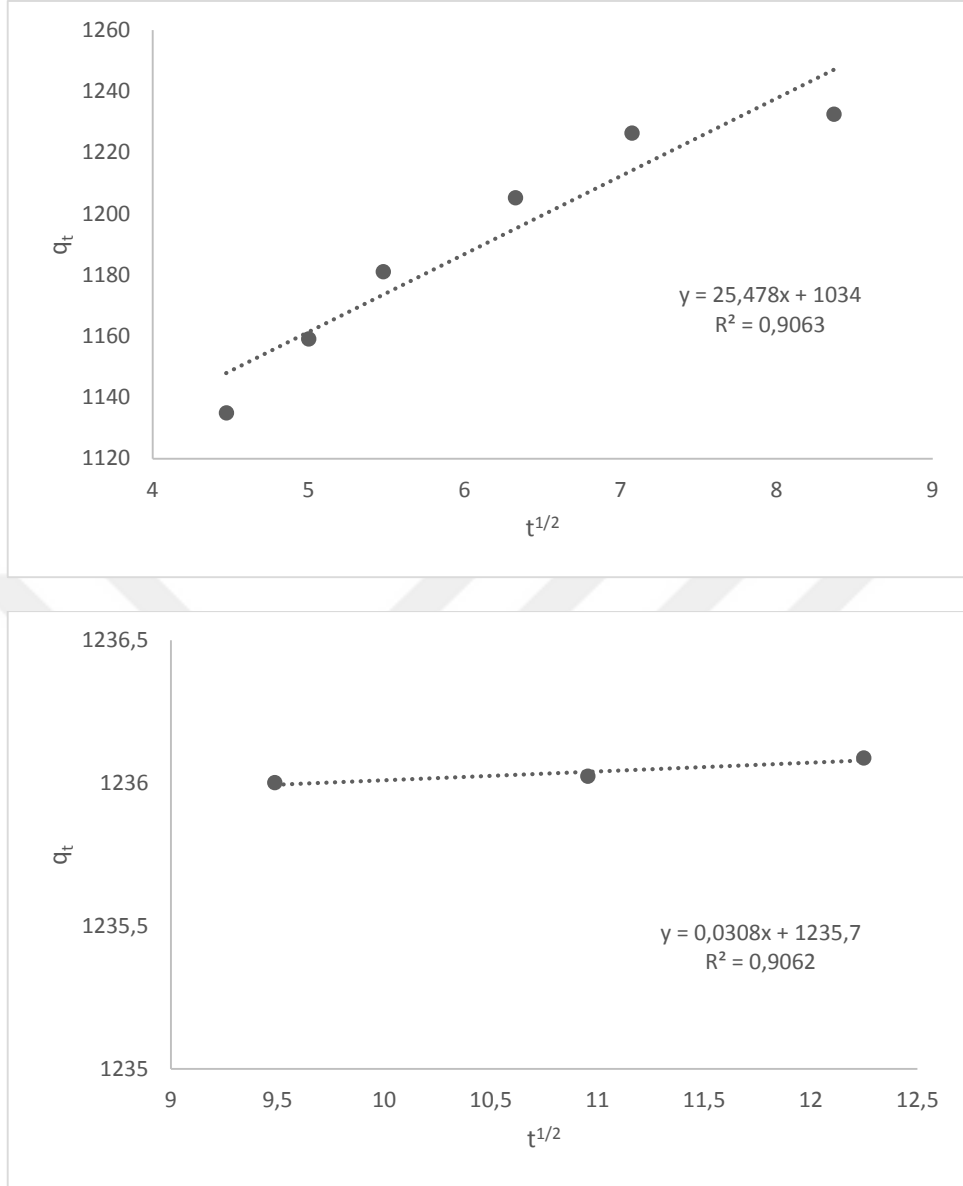


Şekil 4.65. CDK6 kodlu numune için 40 °C de RB19 adsorpsiyonu partikül içi difüzyon kinetiği grafikleri.

Çizelge 4.21. CDK6 kodlu numune için 40 °C de RB19 adsorpsiyonu birinci, ikinci ve üçüncü bölge partikül içi difüzyon kinetiği sonuçları.

Bölgeler	Partikül İçi Difüzyon Kinetik Çalışması		
	K_{in}	c	R^2
1	194.15	401.98	0.79
2	21.85	1053.60	0.88
3	0.37	1234.50	0.84

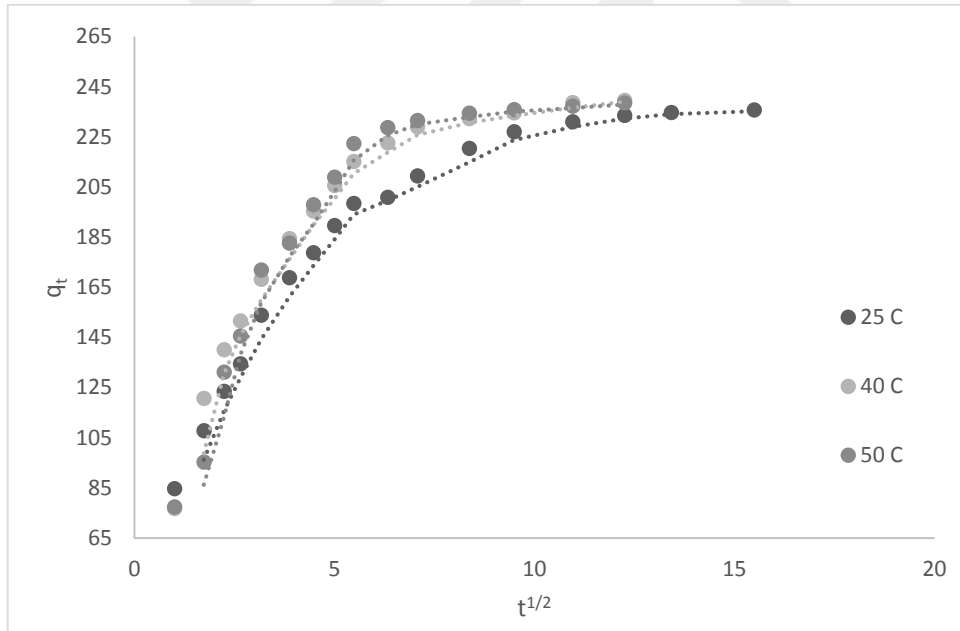




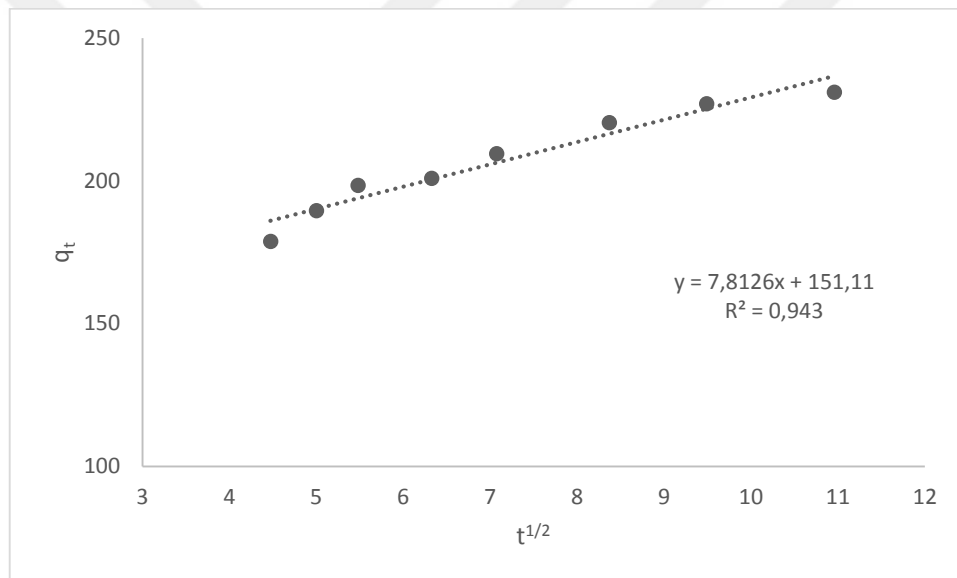
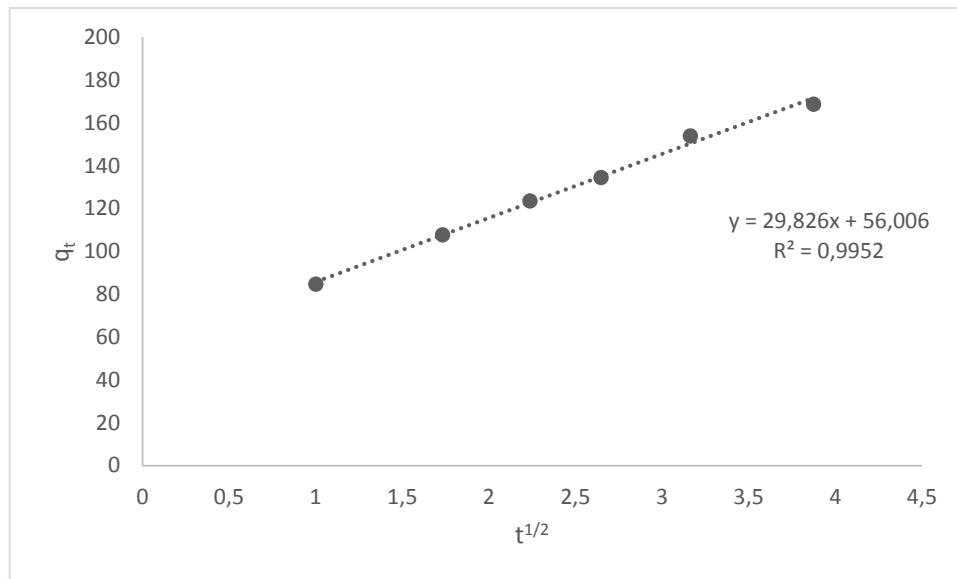
Şekil 4.66. CDK6 kodlu numune için 50 °C de RB19 adsorpsiyonu Partikül İçi Difüzyon Kinetiği grafikleri.

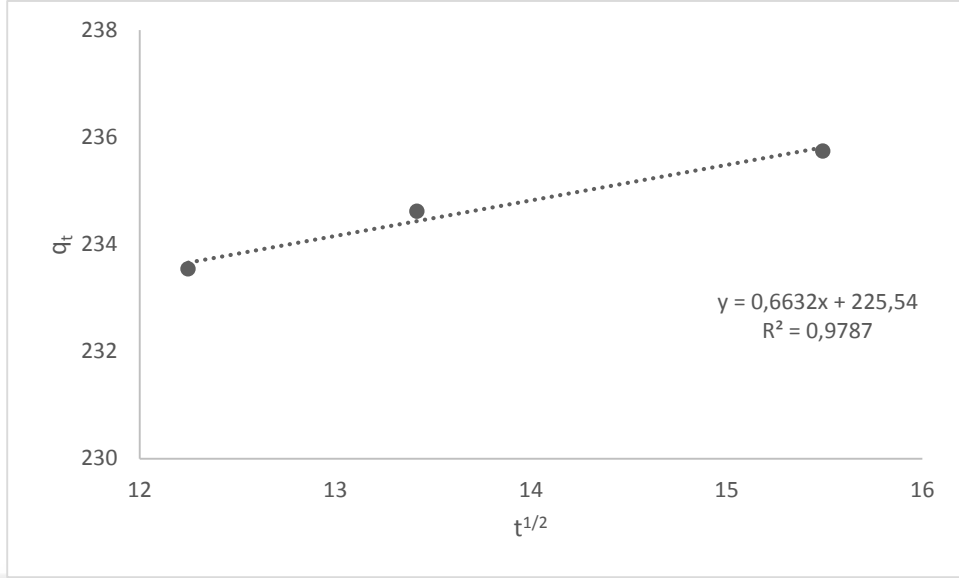
Çizelge 4.22. CDK6 kodlu numune için 50 °C de RB19 adsorpsiyonu birinci, ikinci ve üçüncü bölge partikül içi difüzyon kinetiği sonuçları.

Bölgeler	Partikül İçi Difüzyon Kinetik Çalışması		
	K_{in}	c	R^2
1	161.14	516.70	0.94
2	25.47	1034.00	0.90
3	0.03	1235.70	0.90



Şekil 4.67. CDK6 kodlu numune için 25, 40 ve 50 °C de RR195 adsorpsiyonu partikül içi difüzyon kinetiği grafiği.

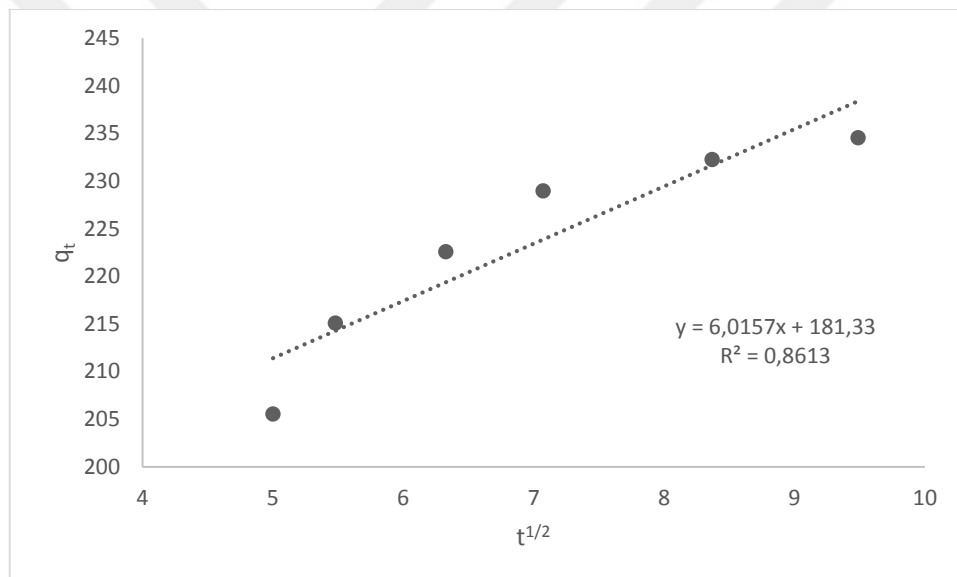
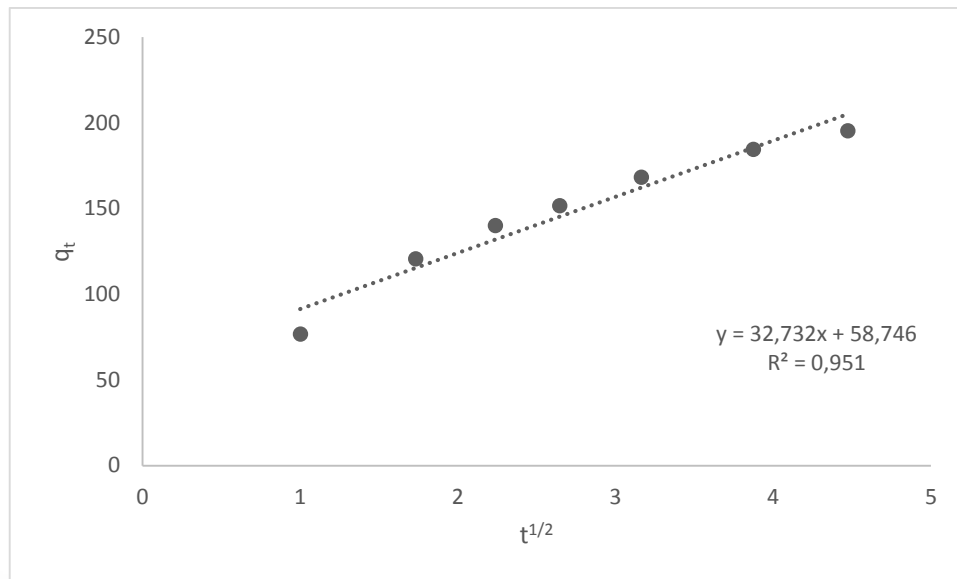


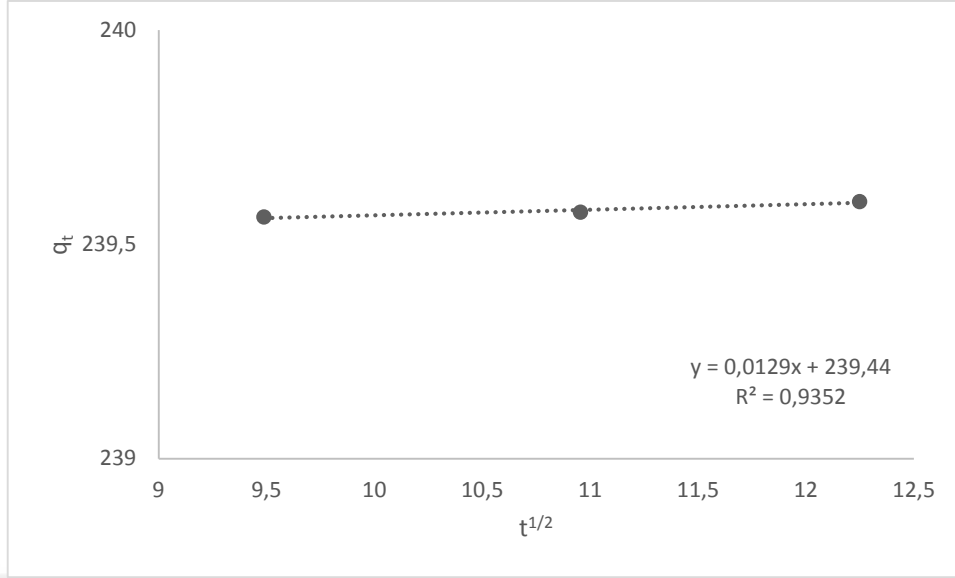


Şekil 4.68. CDK6 kodlu numune için 25 °C de RR195 adsorpsiyon partikül içi difüzyon kinetiği grafiği.

Çizelge 4.23. CDK6 kodlu numune için 25 °C de RR195 adsorpsiyonu birinci, ikinci ve üçüncü bölge partikül içi difüzyon kinetiği sonuçları.

Bölgeler	Partikül İçi Difüzyon Kinetik Çalışması		
	K_{in}	c	R^2
1	29.82	56.006	0.99
2	7.81	151.11	0.94
3	0.66	225.54	0.97

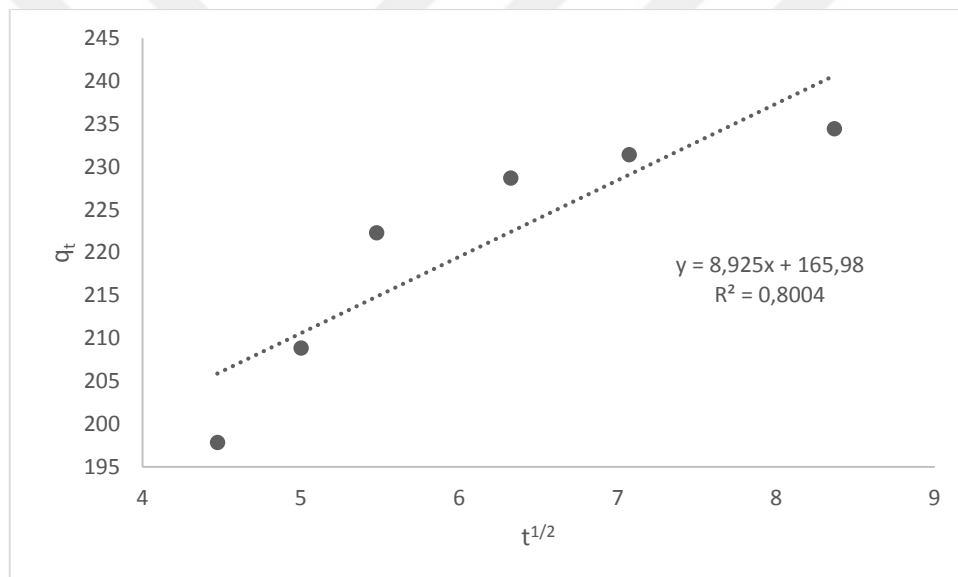
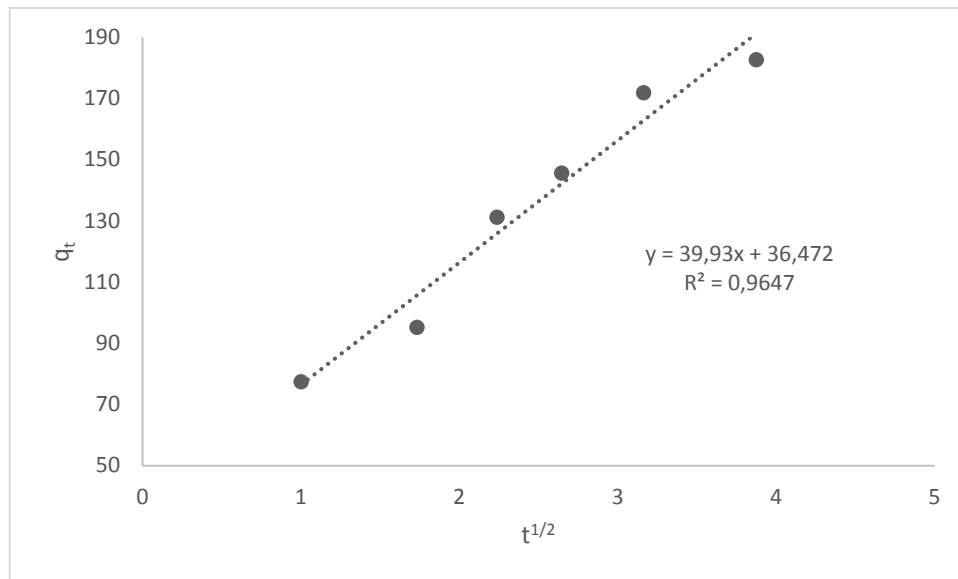


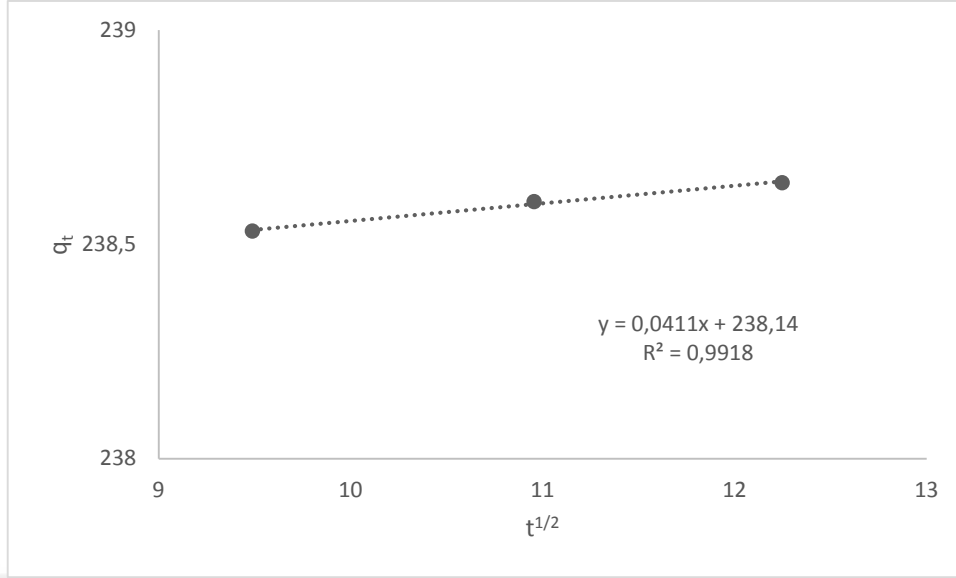


Şekil 4.69. CDK6 kodlu numune için 40 °C de RR195 adsorpsiyon partikül içi difüzyon kinetiği grafiği.

Çizelge 4.24. CDK6 kodlu numune için 40 °C de RR195 adsorpsiyonu birinci, ikinci ve üçüncü bölge partikül içi difüzyon kinetiği sonuçları.

Bölgeler	Partikül İçi Difüzyon Kinetik Çalışması		
	K_{in}	c	R^2
1	32.73	58.74	0.95
2	6.01	181.33	0.86
3	0.01	239.44	0.93





Şekil 4.70. CDK6 kodlu numune için 50 °C de RR195 adsorpsiyon partikül içi difüzyon kinetiği grafiği.

Çizelge 4.25. CDK6 kodlu numune için 50 °C de RB19 adsorpsiyonu birinci, ikinci ve üçüncü bölge partikül içi difüzyon kinetiği sonuçları.

Bölgeler	Partikül İçi Difüzyon Kinetik Çalışması		
	K_{in}	c	R^2
1	39.93	36.47	0.96
2	8.92	165.98	0.80
3	0.04	239.14	0.99

Şekil 4.63 ve 4.67’de genel olarak verilen her iki boyanın CDK6 aktif karbonu üzerine adsorpsiyonunda partikül içi difüzyon modeli çalışması incelendiğinde adsorpsiyonun başlangıç sürelerinde hızlı gerçekleştiği, gözeneklerin dolmaya başlaması

ile ilerleyen zamanlarda azaldığı ve nihayet her iki boya ve farklı sıcaklıklarda yaklaşık 7.dakikadan sonra dengeye ulaştığı görülmektedir.

Söz konusu modelde adsorpsiyonun gerçekleşme mekanizması yanında sınır tabaka kalınlığı gibi çok önemli bir veriyi belirleme imkânı mevcuttur. Sınır tabaka kalınlığı adsorpsiyonun hem mekanizması hem de hızı hakkında önemli bilgi vermektedir. Özellikle sıcaklık artışı ile adsorban yüzeyinde ani bir sınır tabaka oluşması söz konusudur.

Nitekim; adsorpsiyonun üç aşamada gerçekleştiği bu modelde ilk olarak adsorpsiyonun başlangıç aşamasında ana çözüldüden boya moleküllerinin adsorbanın yüzeyine hareketi söz konusudur. Adsorpsiyonun ilk aşamalarını karakterize eden lineer doğrunun eğimi azaldıkça adsorpsiyon o kadar hızlı gerçekleşmektedir. Yüzeye ulaşan boya molekülleri adsorban yüzeyinde sınır tabak oluşma yanında diğer taraftan gözeneklere yerleşerek adsorpsiyonun ilerleyen aşamalarına geçmektedirler. Bu aşamada adsorpsiyon işlemi daha yavaş gerçekleşmektedir. Bu durum beklenen bir olaydır ve yüzeyde biriken moleküller belli bir düzende gözenekler içerisine yerleşmektedirler. Bu aşamada adsorpsiyon hızı oldukça yavaştır. Bu aşama söz konusu modelde 2.bölge olarak adlandırılmaktadır. Gözeneklerin çapına, şekline, iki ucu açık-kapalı olma durumuna ve daha bir çok faktöre bağlı olarak adsorpsiyonun son aşamaları oldukça yavaş gerçekleşmektedir. Bu aşamada süre ilerlemesine bağlı olarak adsorplanan miktar gözeneklerin dolmasına bağlı olarak oldukça yavaş olup eğri yatay bir şekil almaktadır.

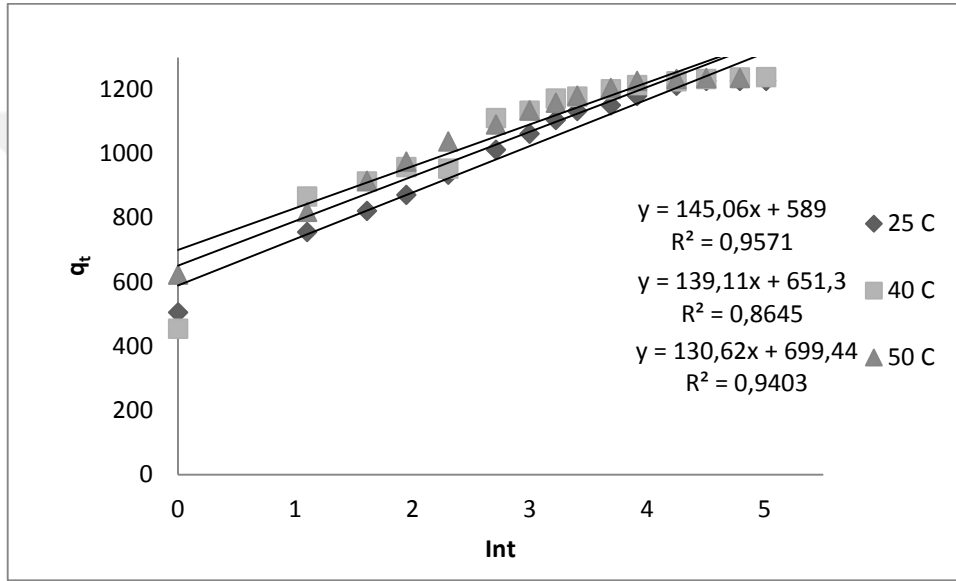
Söz konusu modele ilişkin her iki boya için her üç bölgeye ait sınır tabaka kalınlıkları incelendiğinde ilk bölgede sıcaklık arttıkça sınır tabaka kalınlığının arttığı, ikinci ve üçüncü bölge için azaldığı ve hatta sabit kaldığı söylenebilir.

Çizelge 4.19 - 4.24 incelendiğinde sıcaklık ile sınır tabaka kalınlıklarının modelin üç aşamasında da arttığı görülmektedir. Her iki boya için RB19 boyasındaki artışın RR 195 boyasındaki artışa göre oldukça daha fazla olduğu görülmektedir. Örneğin 25°C sıcaklık için RR195 boyası için üç bölgedeki sınır tabaka kalınlığı sırası ile 56.006, 151.11 ve 225.54 değerlerinde iken RB19 boyası için 412.76, 920.44 ve 1226.8 değerlerindedir. Bu durum boya – adsorban etkileşimi yanında boyanın molekül büyüklüğü ile fiziksel ve kimyasal yapısı ile ilişkilidir. Nitekim RR195 boyasının molekül çapı RB19 boyasının molekül çapından daha büyüktür (Zeeshan ve ark., 2017).

4.4.5. Elovich kinetik çalışması

CDK6 kodlu numune üzerinde RB19 ve RR195 boyarmaddelerinin 25, 40 ve 50 °C adsorpsiyonuna ait değerler Elovich kinetiği uyarınca grafiğe aktarılmıştır. Grafikler şekil 4.71 ve 4.72’de gösterilmiş, sonuçlar çizelge 4.25 ve 4.26’da verilmiştir.

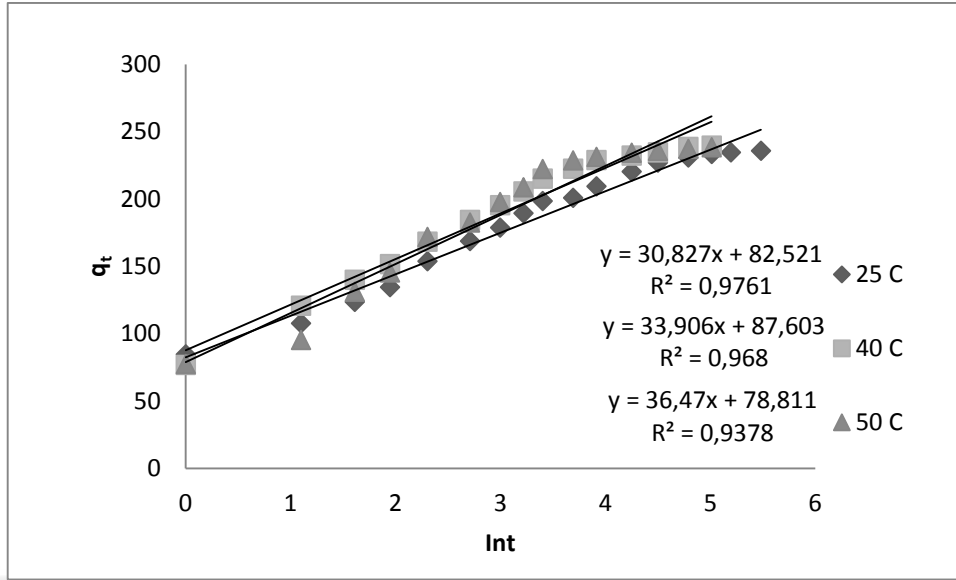
Çalışmadaki grafikler formül 3.19’da belirtilen $q_t = \frac{1}{\beta} \ln \alpha \beta + \frac{1}{\beta} \ln t$ uyarınca çizilmiş ve hesaplamalar aşağıda verilmiştir.



Şekil 4.71. CDK6 kodlu numune için 25, 40 ve 50 °C de RB19 adsorpsiyonu elovich kinetiği grafiği.

Çizelge 4.26. CDK6 kodlu numune için 25, 40 ve 50 °C de RB19 adsorpsiyonu elovich kinetiği sonuçları

Sıcaklık (K)	Elovich Kinetik Çalışması		
	β	α	R^2
298	0.006	8413.02	0.95
313	0.007	15020.50	0.86
323	0.007	27641.18	0.94



Şekil 4.72. CDK6 kodlu numune için 25, 40 ve 50 °C de RR195 adsorpsiyonu elovich kinetiği grafiği.

Çizelge 4.27. CDK6 kodlu numune için 25, 40 ve 50 °C de RR195 adsorpsiyonu elovich kinetiği sonuçları

Elovich Kinetik Çalışması			
Sıcaklık (K)	β	α	R^2
298	0.032	448.23	0.97
313	0.029	449.12	0.96
323	0.027	316.55	0.93

Elovich modelinde; ürünlerin desorpsiyonu olmaksızın gazların katı bir yüzey üzerinde kimyasal adsorpsiyonunu içeren reaksiyonlarda, yüzey kaplamasındaki artış nedeniyle hız zamanla azalır. Ayrıca, Elovich denklemi gerçek katı yüzeylerin enerjik olarak heterojen olduğunu ve ne desorpsiyonun ne de adsorplanan türler arasındaki

etkileşimin düşük yüzey kaplamasında adsorpsiyon kinetiğini önemli ölçüde etkileyemeyeceğini varsayar. Gaz/katı sistemlerde yüzey enerjili heterojenliğin adsorpsiyon dengesi üzerindeki kritik etkisi gösterilmiştir ancak bunun sıvı/katı sisteme uzantısı bilinmemektedir (Ferreira, 2019).

Şekil 4.71 ve 4.72 incelendiğinde her iki boyanın aktif karbon adsorpsiyonunun Elovich kinetik modeline uyduğu görülmektedir. İncelenen adsorpsiyonun kimyasal adsorpsiyon olmamasına rağmen proseste desorpsiyonun olmaması modele uyumun sebebini açıklamaktadır.

4.5. İzoterm Çalışmaları

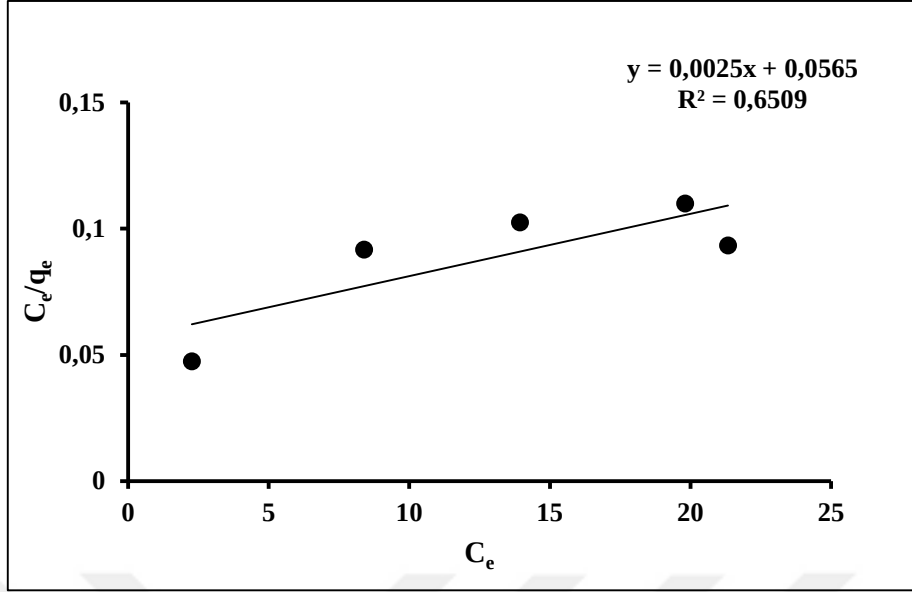
Adsorpsiyon prosesinde denge, adsorpsiyon izotermi olarak bilinen denklemlerle ifade edilir. Adsorpsiyon izotermi, adsorpsiyon proseslerinin dizaynı açısından son derece önemlidir. Adsorpsiyon izotermi adsorbanın, adsorbat ile ilişkisini açıklar. Çalışmamızda adsorpsiyon prosesinin incelenmesi amacıyla dört farklı izoterm denklemi (Langmuir, Freundlich, Dubinin–Radushkevich ve Temkin) kullanılmıştır.

İzoterm çalışmaları 0.1 gr aktif karbon, 0.1 litre çözeltide, 25 °C sıcaklıkta ve 1 saat süreyle, RR195 boyar maddesi için 50, 100, 150, 200 ve 250 ppm derişimde, RB19 boyar maddesi için 50, 100, 150, 200, 250, 300, 500, 750 ve 1000 ppm derişimde gerçekleştirilmiştir. Bu dört izoterm denkleminin grafikleri şekillerde, izoterm sabitleri ve korelasyon katsayıları çizelgelerde verilmiştir.

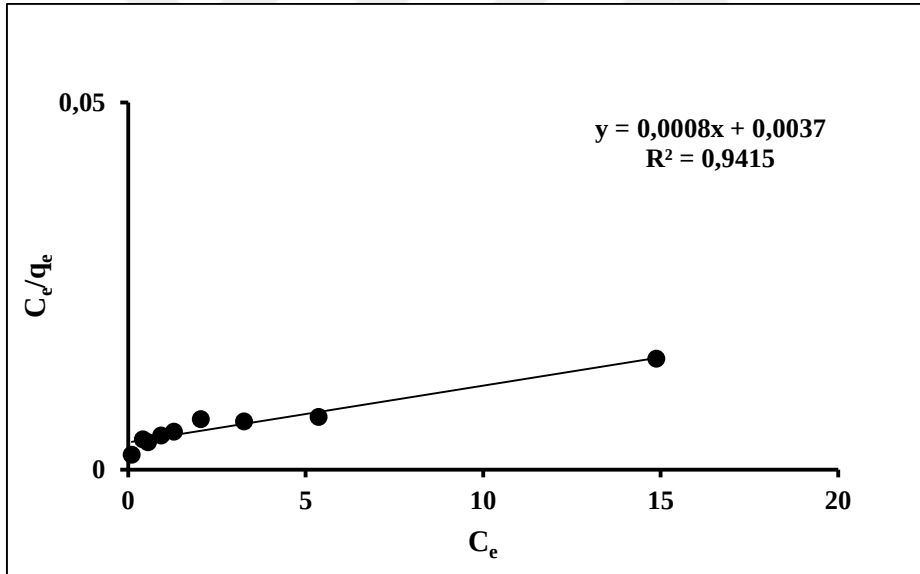
4.5.1. Langmuir İzoterm Denklemi

CDK6 kodlu numune üzerinde RB19 ve RR195 boyarmaddelerinin adsorpsiyonuna ait değerler Langmuir İzoterm Denklemi uyarınca grafiğe aktarılmıştır. Grafikler şekil 4.73 ve 4.74'te gösterilmiş, sonuçlar tablo halinde çizelge 4.27'de gösterilmiştir.

Çalışmamızdaki grafikler formül 3.23'te belirtilen $\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{max}K_L} + \frac{C_e}{q_{max}}$ uyarınca çizilmiş ve hesaplamalar aşağıda verilmiştir.



Şekil 4.73. CDK6 kodlu numune için RB19 adsorpsiyonu langmuir izoterm grafiği.



Şekil 4.74. CDK6 kodlu numune için RR195 adsorpsiyonu langmuir izoterm grafiği.

Çizelge 4.28. CDK6 kodlu numune için RB19 ve RR195 adsorpsiyonu langmuir izoterm sonuçları

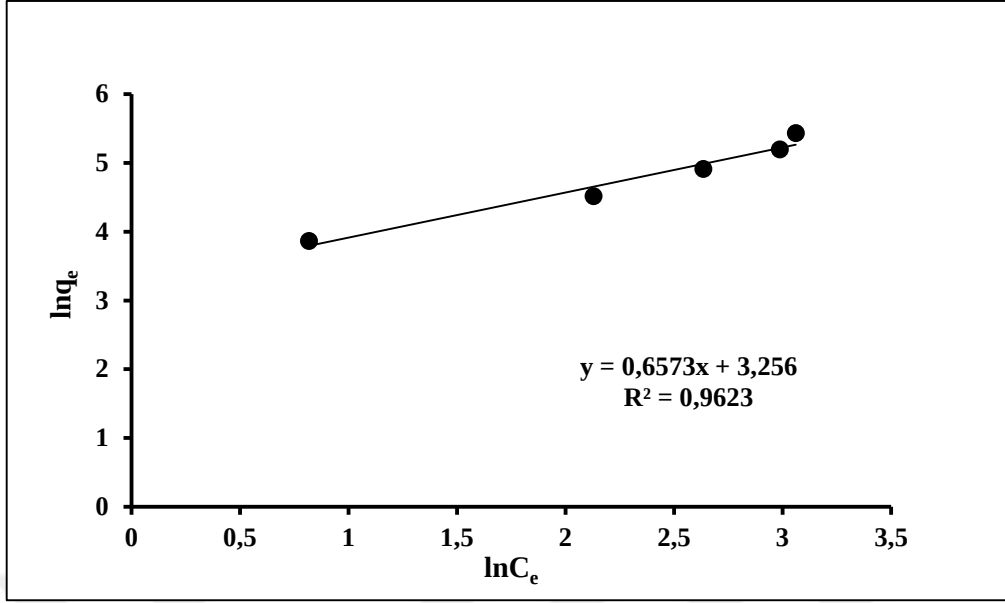
	$q_{\max}$ (mg/g)	K_L (L/mg)	R_L	R^2
RB19	1250.00	0.22	0.005	0.94
RR195	370.37	0.05	0.077	0.65

Her iki boya için Langmuir izoterm modeli incelendiğinde RR195 boyasının söz konusu modele büyük oranda uymadığı RB19 boyasının ise modele uyduğu görülmektedir. Langmuir modelinin tek tabakalı adsorpsiyon için türetildiği göz önüne alındığında RB19 boyasının çok tabakalı adsorpsiyon ile adsorplandığı RR195 boyasının ise çoğunlukla tek tabakalı olarak adsorban yüzeyinde adsorplandığı ifade edilebilir. Buradan aynı adsorban ve aynı gözeneklilik dikkate alındığında RR195 boyasının molekül büyüklüğünün RB19 boyasının molekül büyüklüğünden daha büyük olduğu sonucuna varılabilir.

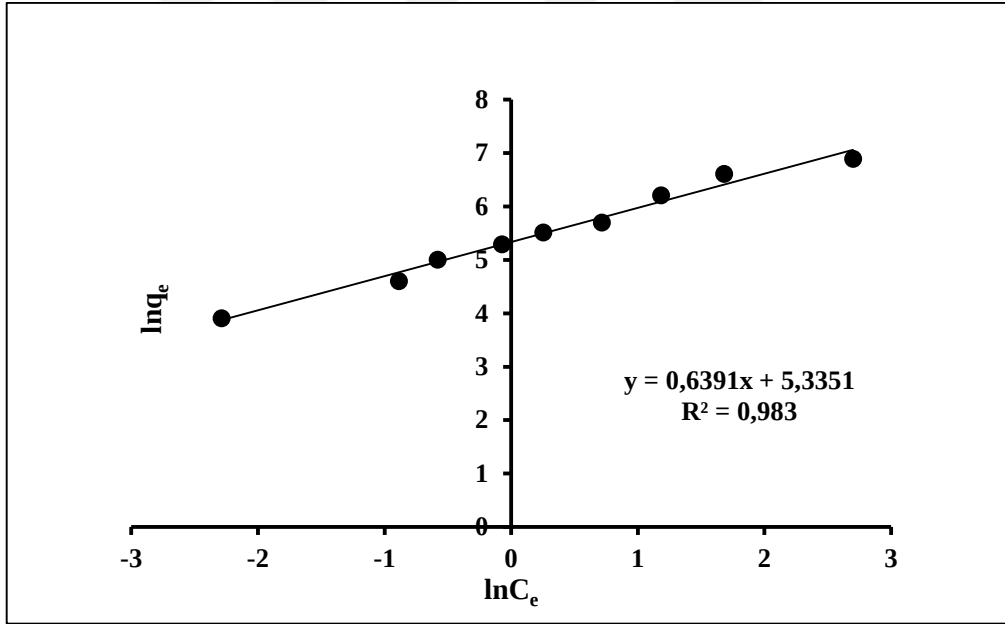
4.5.2. Freundlich İzoterm Denklemi

CDK6 kodlu numune üzerinde RB19 ve RR195 boyarmaddelerinin adsorpsiyonuna ait değerler Freundlich İzoterm Denklemi uyarınca grafiğe aktarılmıştır. Grafikler şekil 4.75 ve 4.76'da verilmiş olup sonuçlar tablo halinde çizelge 4.28'de verilmiştir.

Çalışmadaki grafikler formül 3.26'da belirtilen $\ln q_e = \ln K_F + 1/n \ln C_e$ uyarınca çizilmiş ve hesaplamalar aşağıda verilmiştir.



Şekil 4.75. CDK6 kodlu numune için RR195 adsorpsiyonu freundlich izoterm grafiği.



Şekil 4.76. CDK6 kodlu numune için RB19 adsorpsiyonu freundlich izoterm grafiği.

Çizelge 4.29. CDK6 kodlu numune için RB19 ve RR195 adsorpsiyonu freundlich izoterm sonuçları

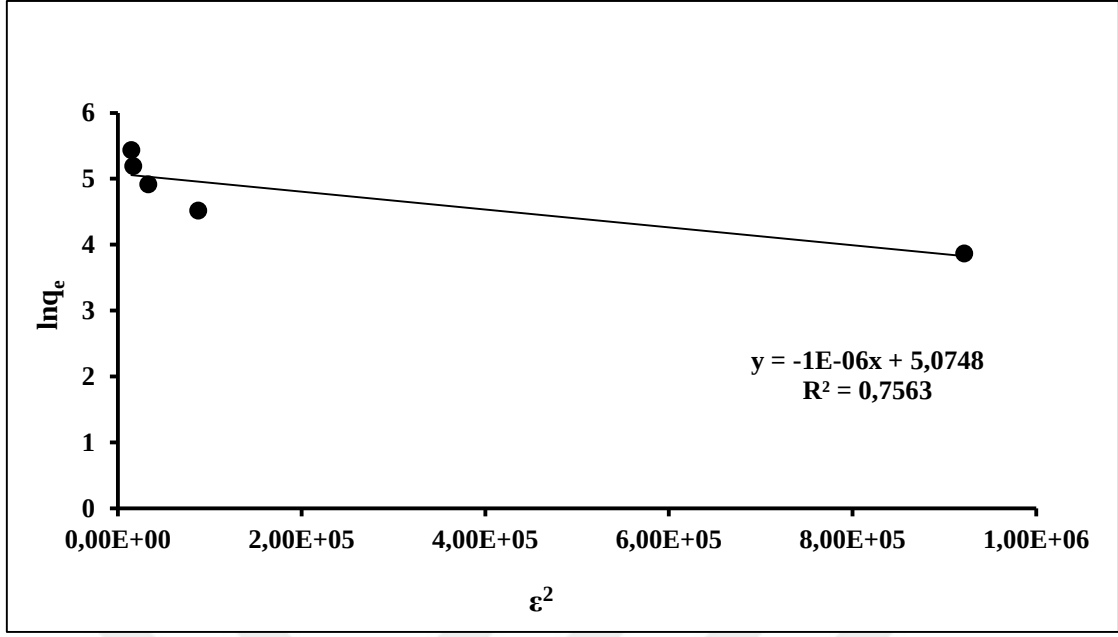
	K_F (L/g)	n	R²
RB19	207.49	1.56	0.98
RR195	25.97	1.52	0.96

Her iki boya için Freundlich modeli incelendiğinde boya adsorpsiyonunun söz konusu modele uyduğu görülmektedir. Langmuir izoterminde ifade edildiği gibi RB19 boyası adsorpsiyonu çok tabakalı adsorplandığı halde RR195 hem tek tabakalı hemde çok tabakalı olarak adsorplanmaktadır.

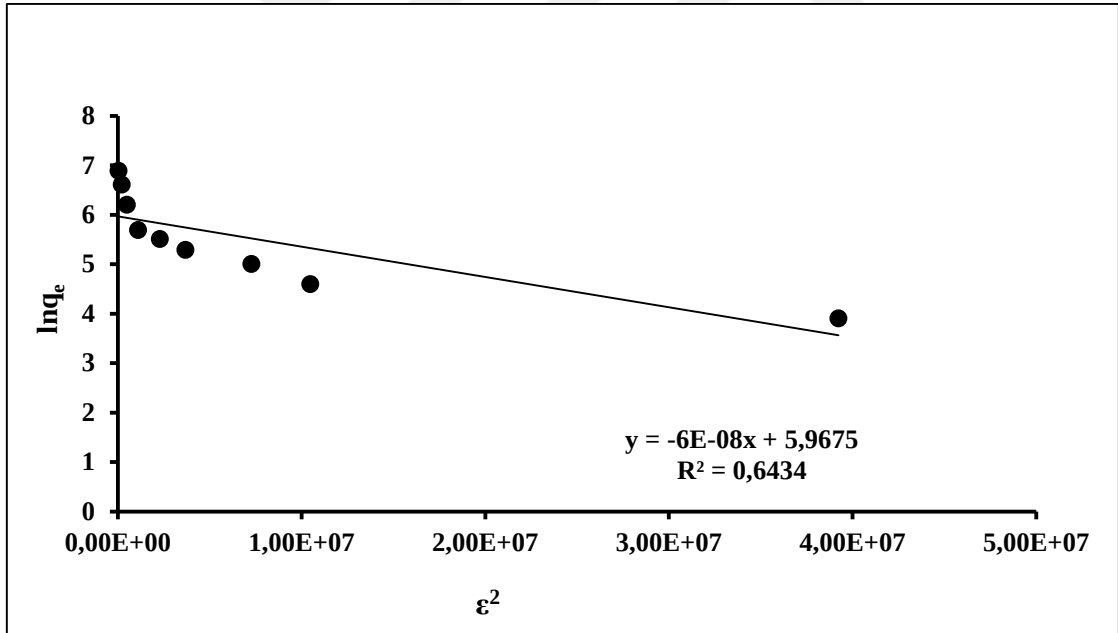
4.5.3. D - R izoterm denklemi

CDK6 kodlu numune üzerinde RB19 ve RR195 boyarmaddelerinin adsorpsiyonuna ait değerler Dubinin - Raduskevich İzoterm Denklemi uyarınca grafiğe aktarılmıştır. Grafikler şekil 4.77 ve 4.78’de gösterilmiş, sonuçlar çizelge 4.29’da gösterilmiştir.

Çalışmamızdaki grafikler formül 3.31’de belirtilen $\varepsilon = R T \ln \left(\frac{1}{C_e} + 1 \right)$ uyarınca çizilmiş ve hesaplamalar aşağıda verilmiştir.



Şekil 4.77. CDK6 kodlu numune için RR195 adsorpsiyonu D-R izoterm grafiği.



Şekil 4.78. CDK6 kodlu numune için RB19 adsorpsiyonu D-R izoterm grafiği.

Çizelge 4.30. CDK6 kodlu numune için RB19 ve RR195 adsorpsiyonu D-R izoterm sonuçları

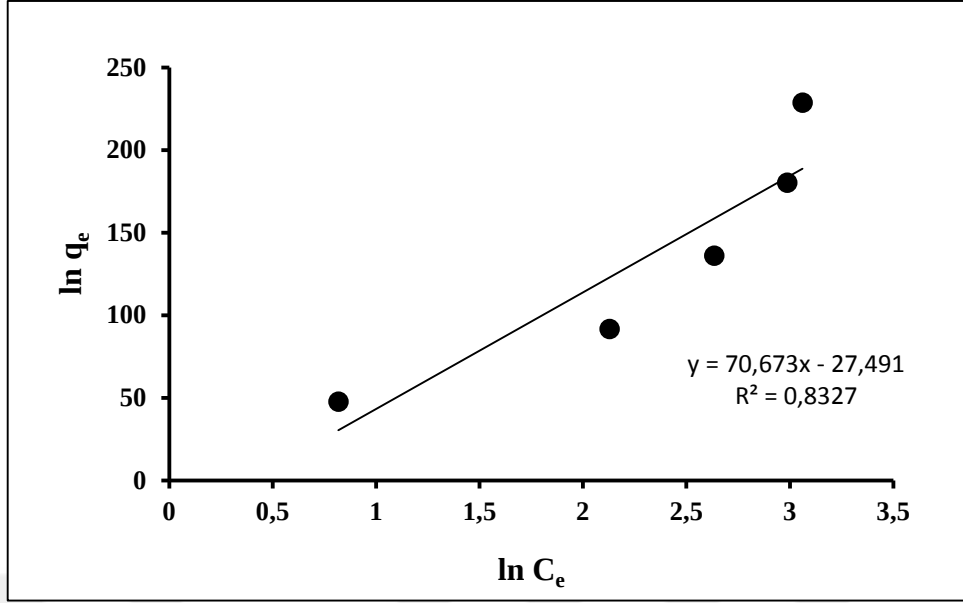
	q_m (mg/g)	B_D (mol ² /J ²)	E (kJ/mol)	R^2
RB19	390.528	6.00E-08	2.886	0.64
RR195	159.828	1.00E-06	0.707	0.75

Her iki boyanın D-R modeli incelendiğinde, yaklaşık yarım yüzyıl boyunca Dubinin-Radushkevitch denklemi, buharların ve gazların mikro gözenekli katılar tarafından adsorpsiyonunu etkin bir şekilde tanımlamak için kullanılmıştır. Adsorbanın mikrogözenekli olması D-R modelinin uygulanmasında temel parametredir. Çalışmaya konu aktif karbon içerisinde hem mikro hemde mezo gözeneklerin olması incelenen boyaların D-R modeline uygunluğunda sınırlayıcı parametre olmaktadır. Dolayısıyla her iki boya için R^2 değerlerinin düşük kalmasının nedeni adsorbanın mezo gözenekleride içermesi ile açıklanabilir.

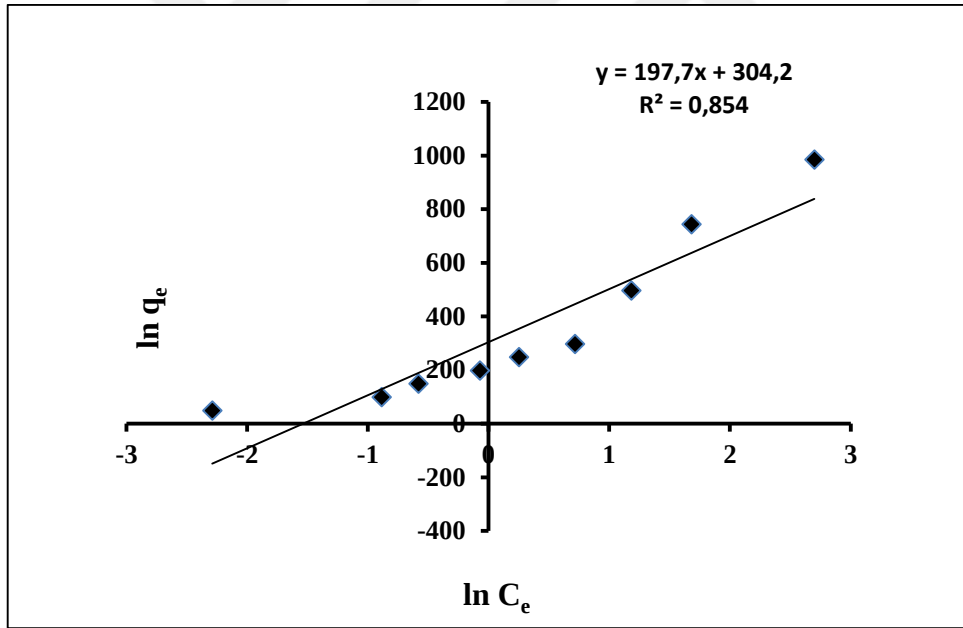
4.5.4. Temkin izoterm denklemi

CDK6 kodlu numune üzerinde RB19 ve RR195 boyarmaddelerinin adsorpsiyonuna ait değerler Temkin İzoterm Denklemi uyarınca grafiğe aktarılmıştır. Grafikler şekil 4.79 ve 4.80’de gösterilmiş, sonuçlar tablo halinde çizelge 4.29’da gösterilmiştir.

Çalışmadaki grafikler formül 3.28’de belirtilen $q_e = \frac{RT}{b} \ln A + \frac{RT}{b} \ln C_e$ uyarınca çizilmiş ve hesaplamalar aşağıda verilmiştir.



Şekil 4.79. CDK6 kodlu numune için RR195 adsorpsiyonu temkin izoterm grafiği.



Şekil 4.80. CDK6 kodlu numune için RB19 adsorpsiyonu temkin izoterm grafiği.

Çizelge 4.31. CDK6 kodlu numune için RB19 ve RR195 adsorpsiyonu temkin izoterm sonuçları

	B_T	K_T (L/mg)	R²
RB19	197.70	1.46	0.85
RR195	70.67	1.46	0.83

Her iki boyanın Temkin model adsorpsiyona göre deneysel sonuçlar incelendiğinde adsorpsiyonun model uyumlu olduğu ifade edilebilir. Temkin izotermi. adsorban-adsorplanan etkileşimlerini açıkça hesaba katan bir faktör içerir. Model. son derece düşük ve büyük konsantrasyon değerlerini göz ardı ederek, tabakadaki tüm moleküllerin adsorpsiyonu (sıcaklığın fonksiyonu), kapsama ile logaritmik olmaktan ziyade lineer olarak azaldığını ifade etmektedir (Dada, 2012).

Çizelgelerdeki korelasyon katsayıları (R^2) incelendiğinde. adsorpsiyon deneylerinde kullanılan boyar maddelerin adsorpsiyon proseslerinde Freundlich İzoterm Denklemine daha uyumlu olduğu görülmektedir. Heterojen yüzeylerdeki değişik merkezlerde aktif bağlanma merkezlerindeki içeriğinden dolayı Freundlich modeli. Langmuir modeline göre daha gerçekçi bir yaklaşımdır (Tatlı,2003). Freundlich izotermine göre K_F değeri artan sıcaklığa bağlı olarak artar, bu da adsorpsiyon prosesinin endotermik özellikte olduğunu göstermektedir. Nitekim termodinamik parametreler incelendiğinde çalışmamızdaki adsorpsiyon prosesinin endotermik olduğu ortaya konulmuştur. Korelasyon katsayısı R^2 'nin 0.99 gibi yüksek bir değere sahip olması adsorbanın. adsorpsiyona eğilimi ve adsorplama kapasitesinin yüksek olduğunu göstermektedir. Yine Freundlich izoterm denklemine göre heterojenlik faktörü olan n için; $n=1$ ise adsorpsiyonun doğrusal. $n<1$ ise adsorpsiyonun kimyasal bir proses olduğu ve $n>1$ ise adsorpsiyonun fiziksel bir süreçte gerçekleştiği öne sürülmüştür. Çalışmamızdaki n değerlerine bakıldığında; her iki boyar madde için de n değerinin 1'den büyük olması CDK6 kodlu aktif karbon üzerine RR195 ve RB19 boyar maddelerinin adsorpsiyonu için uygun olduğunu ve adsorpsiyon prosesinin fiziksel olarak gerçekleştiği söylenebilir.

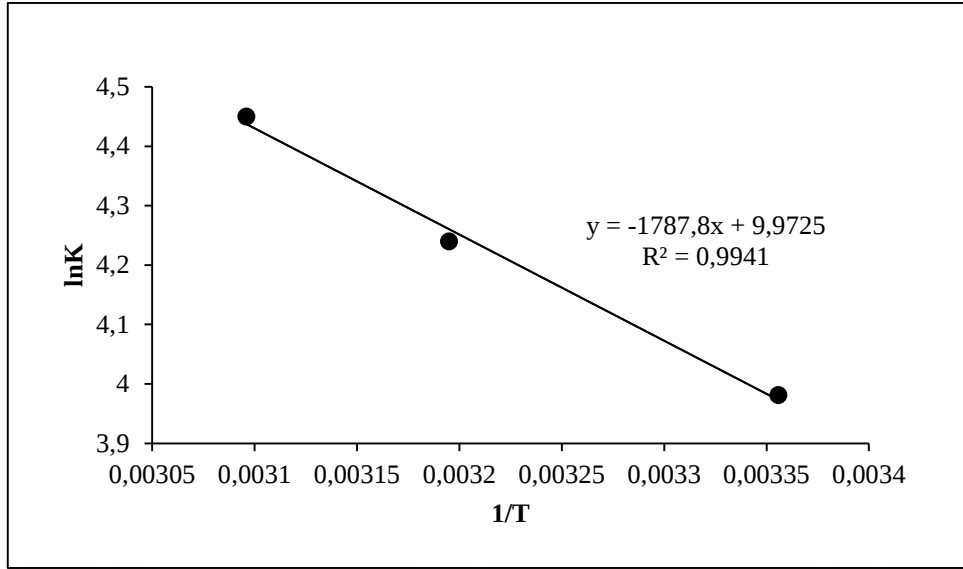
Langmuir izoterm denklemi için; formül 3.24'te belirtilen R_L değerinin 1'den büyük çıkması durumunda adsorpsiyon prosesi elverişsiz, 1'e eşit olması durumunda lineer, 0 ile 1 arasında bir değer olması durumunda istemli (kendiliğinden gerçekleşen) ve 0 olması durumunda ise tersinmez olmaktadır (Annadurai, 2008). Çalışmamızda R_L değeri RB19 boyarmaddesi için 0.005, RR195 boyarmaddesi için de 0.077 olarak tespit edildiğinden adsorpsiyon prosesinin istemli bir proses olduğu ortaya konulmuştur.

Dubinin-Radushkevich izotermine göre formül 3.29'da belirtilen E 'nin değerinin 8–16 kJ/mol arasında olması durumunda adsorpsiyon prosesinin kimyasal iyon değişimi olduğu belirtilmiştir. E değeri 8 kJ/mol'den küçük olması durumunda adsorpsiyon mekanizmasının fiziksel olduğu söylenebilir (Tunalı ve ark., 2006). D-R izoterm bağıntısından hesaplanan E değeri, RB19 boyar maddesinin 2.886 kJ/mol, RR195 boyar maddesinin ise 0.707 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Bu bilgiler ışığında her iki adsorpsiyon prosesinin fiziksel olduğu söylenebilir. Bu kuvvetler iyon değişimi ve partikül içi difüzyondan daha baskındır.

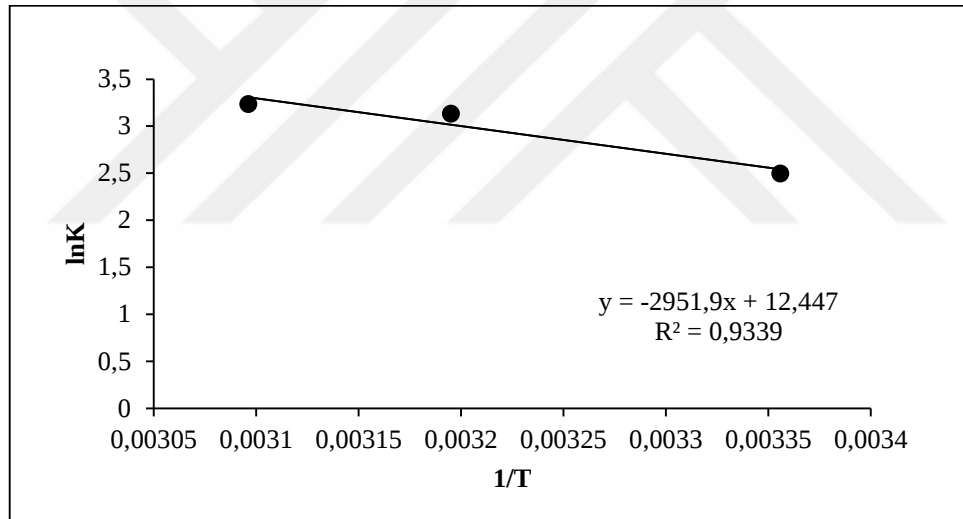
Temkin izoterm sabitlerinden B_T dengeye ulaşıldığındaki bağlanma enerjisini göstermektedir. Diğer sabit K_T ise adsorpsiyon ısısına bağlı bir değişkendir. B_T değerinin RB19 boyarmaddesi için RR195 boyarmaddesine kıyasla daha yüksek bir değere ulaştığı tespit edilmiştir.

4.6. Termodinamik Çalışmalar

CDK6 kodlu aktif karbon üzerine RB19 ve RR195 boyarmaddelerinin adsorpsiyon mekanizmasının termodinamik parametreleri çizilen grafik Şekil 4.81 ve 4.82'den hesaplanmış ve çizelge 4.30 ve 4.31'de gösterilmiştir.



Şekil 4.81. CDK6 kodlu numune için RB19 adsorpsiyonu Van't Hoff grafiği.



Şekil 4.82. CDK6 kodlu numune için RR195 adsorpsiyonu Van't Hoff grafiği.

Çizelge 4.32. CDK6 kodlu numune için RB19 adsorpsiyonuna ait termodinamik parametreler

T (K)	lnK _C	ΔG° (kJ/mol)	ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (J/molK)
298	3.980	-9.84	14.86	82.91
313	4.239	-11.09		
323	4.450	-11.92		

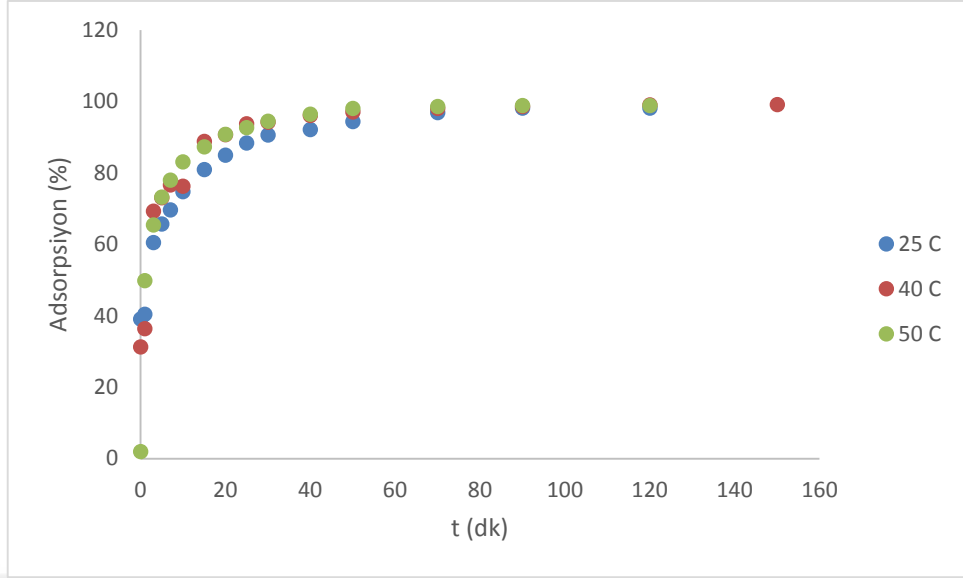
Çizelge 4.33.CDK6 kodlu numune için RR195 adsorpsiyonuna ait termodinamik parametreler

T (K)	InK _C	ΔG° (kJ/mol)	ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (J/molK)
298	2.496	-6.30	24.54	103.48
313	3.133	-7.85		
323	3.234	-8.88		

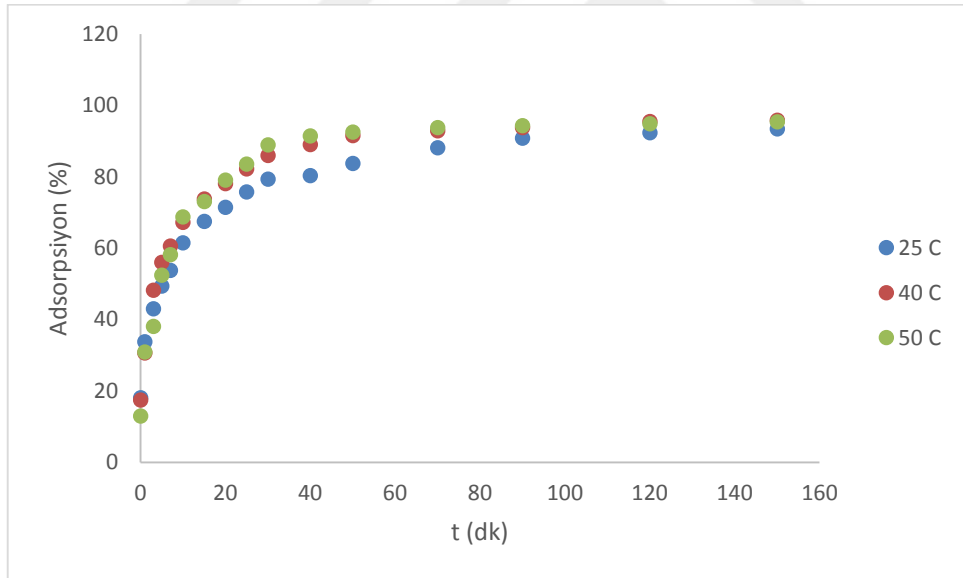
Tablolardaki sonuçlar incelendiği zaman adsorpsiyon deneylerinde kullanılan boyar maddelerin her ikisi için de ΔH° nin pozitif rakamlar olduğu görülmektedir. ΔH° nin pozitif olması adsorpsiyon prosesinin endotermik özellikte olduğunu ortaya koymaktadır. ΔG° değerinin negatif olması adsorpsiyon prosesinin termodinamik olarak kendiliğinden gerçekleştiğini açıklamaktadır. Sıcaklık arttıkça ΔG° değerini azalması adsorpsiyon prosesinin yüksek sıcaklıklarda gerçekleşmesinin daha kolay olduğunu ortaya koymaktadır. ΔS° değerinin pozitif olması ise katı/çözelti sınır tabakasında rastlantısallığın arttığını ve boyar madde iyonlarının adsorban tarafından çekim gücünü gösterir. Ayrıca pozitif ΔS° değeri boyar madde iyonlarının ve adsorbentin bazı yapısal değişikliklerine işaret etmektedir.

4.7. Adsorpsiyon Mekanizmasının Sıcaklıkla Değişimi

Adsorpsiyon deneylerinde kullanılan CDK6 kodlu numune üzerine RB19 ve RR195 boyarmaddelerinin gideriminin zamana ve sıcaklığa bağlı yüzde (%) değişiminin incelendiği çalışmada. 1250 ppm 1 litre RB19 çözeltisi ve 250 ppm 1 litre RR195 çözeltisi üzerine 1 gram aktif karbon numunesi eklenerek çalışılmıştır. Bu çalışma 25°C, 40°C ve 50°C’de olmak üzere üç farklı sıcaklıkta 150 dk süre zarfında çalışılmıştır. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.83 ve 4.84’te gösterilmiştir.



Şekil 4.83. CDK6 kodlu numune için 25, 40 ve 50 °C’de RB19 adsorpsiyonu sıcaklığa bağlı yüzde değişimi.



Şekil 4.84. CDK6 kodlu numune için 25, 40 ve 50 °C’de RR195 adsorpsiyonu sıcaklığa bağlı yüzde değişimi.

Şekil 4.83 ve 4.84 incelendiğinde sıcaklıkla doğru orantılı olarak her iki boyar maddenin adsorpsiyonunun doğru orantılı olarak arttığı ancak denge durumunda her üç

sıcaklık için de adsorbe edilen boyar madde miktarında (yüzde cinsinden) çok fazla bir değişiklik olmadığı tespit edilmiştir.





5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Ülkemizde ve dünyada tekstil endüstrisi üretim ve istihdam bakımından önemli endüstrileri arasında yer almaktadır. Tekstil endüstrisi ortaya çıkardığı çevresel kirlilik bakımından değerlendirilirse, kullanılan boyarmadde ve kimyasalların çeşitliliğinin bir hayli fazla olduğu görülmektedir. Bu boyarmaddelerin ve kimyasalların temizlenmesi amacıyla son yıllarda yoğunlukla kullanılan aktif karbon bizim de çalışmamızın temelini oluşturmuştur.

Aktif karbonlar, üretiminin düşük maliyetli olması ve tekrar kullanılabilirliği açısından günümüzde boyarmaddelerin gideriminde ve adsorpsiyon mekanizmalarında etkin biçimde kullanılmaktadır. Aktif karbon üretiminde kullandığımız Ceviz dış kabuğu ve Antep fıstığı dış kabuğu, hem ulaşılabilirlik açısından kolay ve bol miktarda olması, hem de bu maddelerin atık olarak doğaya salınması yerine bilimsel ve çevresel olarak daha yararlı bir işlemde kullanılması açısından önem arz etmektedir.

Çalışmamızda atık sulardaki boyarmaddelerin aktif karbon kullanılarak adsorpsiyon yöntemi ile giderimi incelenmiştir. Ceviz dış (yeşil) kabukları ve Antep fıstığı dış (pembe) kabuklarının 500°C’de, 1 saat, 10°C/min ısıtma ve 100 ml/dk’da N₂ gazı akışı altında karbonizasyonları gerçekleştirilmiş olup ardından her bir numune KOH ile 1:1.1:2 ve 1:3 oranlarında muamele edilmiş olup. 800°C, 1 saat ve 10°C/min N₂ gazı altında. ZnCl₂ ile 1:1 oranında öğütülmüş ve öğütülmemiş olmak üzere ikişer numune elde edilecek şekilde muamele edilmiş olup. 500°C, 1 saat ve 10°C/min N₂ gazı altında kimyasal aktivasyonları gerçekleştirilerek numunelerin son halleri elde edilmiş ve numuneler BET cihazı yardımıyla yüzey alanları hesaplanmıştır.

Tüm örneklerin XRD verileri sonuçlarına göre aktif karbonların büyük oranda amorf yapıda olup 23 ve 43 2 teta değerlerinde grafit ve grafen yapılarına dönüştüğü özellikle CDK6 numunesinin grafen yapıda olduğu belirlenmiştir. Bu kapsamda üretilen aktif karbonun enerji depolama amaçlı kapasitör ve pil yapımında kullanılabilirliği çalışılabilir.

KOH ile kimyasal aktivasyon yöntemiyle her iki hammadde için 3’er adet. ZnCl₂ ile kimyasal aktivasyon yöntemiyle her iki hammadde için 2’şer adet olmak üzere toplamda 10 adet aktif karbon elde edilmiş olup; en yüksek yüzey alanına sahip aktif karbon ceviz dış kabuğunun KOH 1:3 oranında 2347.40 m²/g olarak elde edilmiştir.

CDK6 kodlu bu aktif karbon kullanılarak. Reactive Red 195 ve Reactive Blue 19 boyarmaddeleri için adsorpsiyon ve kinetik çalışmalar yapılmıştır.

Adsorpsiyon prosesinin kinetik modellemesi kapsamında; Yalancı Birinci ve İkinci Mertebe, Partikül İçi Difüzyon ve Elovich Kinetik Model olmak üzere 4 (dört) adet modelleme incelenmiş olup. RR195 ve RB19 boyarmaddeleri için adsorpsiyon mekanizmasının Yalancı İkinci Mertebeden kinetik modele daha uygun olduğu hesaplamalardan anlaşılmıştır. Her iki boyarmadde için de Yalancı İkinci Mertebeden kinetik modelin korelasyon katsayısı (R^2) 0.99 olarak tespit edilmiştir.

Adsorpsiyon prosesinin izoterm modellemesi kapsamında; Langmuir, Freundlich, Temkin ve D-R izoterm modelleri incelenmiş olup. RR195 ve RB19 boyarmaddelerin adsorpsiyonunun Freundlich adsorpsiyon izotermine daha uygun olduğu yapılan hesaplamalardan anlaşılmıştır. Korelasyon katsayısı (R^2). RR195 boyarmaddesinin adsorpsiyonu için 0.96, RB19 boyarmaddesi için de 0.98 gibi yüksek bir rakam elde edilmiştir.

Son olarak adsorpsiyon prosesinin termodinamik incelemesi yapılmış olup. Ink' ya karşılık çizilen $1/T$ grafiklerinin korelasyon katsayısı (R^2). RR195 boyarmaddesi için 0.93 ve RB19 boyarmaddesi için de 0.99 olarak hesaplanmıştır. Her iki boyarmaddenin adsorpsiyonunun da endotermik olduğu sonucu ΔH 'nin pozitif hesaplanmasından. Adsorpsiyon prosesinin istemli olması ΔG° 'nin negatif değerlerde olmasıyla desteklenmiştir. Ayrıca pozitif ΔS° değeri, aktif karbonların boyarmaddeler üzerinde yüksek bir çekim gücüne sahip olduğunu göstermiştir.

Başlangıç derişimi 1250 ppm olan 1 litre RB19 çözeltisi ve başlangıç derişimi 250 ppm olan 1 litre RR195 çözeltisine 1 gr CDK6 kodlu aktif karbon eklenerek 25, 40 ve 50 $^\circ\text{C}$ olmak üzere üç farklı sıcaklıkta 150 dk boyunca karıştırılmış ve belirtilen süre sonunda çözeltide kalan boyar madde derişimi UV/VİS cihazında ölçülerek yüzde cinsinden boyar madde giderimi hesaplanarak grafiğe aktarılmıştır. 150 dakika sonunda, RB19 boyar maddesi için 25 $^\circ\text{C}$ 'de boyar madde giderimi % 98.17, 40 $^\circ\text{C}$ 'de boyar madde giderimi % 99.11 ve 50 $^\circ\text{C}$ 'de boyar madde giderimi % 98.88 olarak tespit edilmiştir. Yine 150 dk sonunda RR195 boyar maddesi için 25 $^\circ\text{C}$ 'de boyar madde giderimi % 93.41, 40 $^\circ\text{C}$ 'de boyar madde giderimi % 95.82 ve 50 $^\circ\text{C}$ 'de boyar madde giderimi % 95.41 olarak hesaplanmıştır.

Çalışmamızda kullanılan boyar maddelerin daha önce kullanıldığı adsorpsiyon prosesleriyle alakalı çizelgeler aşağıda verilmiştir.

Çizelge 4.34. RR195 Boyar maddesiyle yapılan önceki çalışmalar

Adsorban Madde	q _{max} (mg/g)	Referans Çalışma
Buğday Kepeği	116.30	Çiçek ve ark.. 2007
Modifiye Edilmiş Şalgam	27.02	Mahmoud ve ark.. 2016
Kızamık Sapı Tozu	27.20	Kamranifar ve ark.. 2018
Kızamık Sapı Külü	8.80	Kamranifar ve ark.. 2018
Modifiye soya fasülyesi	12.00	Maharina ve Azab. 2020
Çitosan parçacıkları	82.10	Perez ve Calderon. 2018

Çizelge 4.35. RB19 Boyar maddesiyle yapılan önceki çalışmalar

Adsorban Madde	q _{max} (mg/g)	Referans Çalışma
Çitosan Filmleri	799.00	Vakili ve ark.. 2016
Çitosan Kepeği	317.00	Nga ve ark.. 2017
Modifiye Bentonit	207.00	Moussavi ve ark.. 2009
Buğday Kepeği	97.10	Özcan ve ark.. 2007
Nano boyutlu MgO	166.70	Zhang ve ark.. 2012
Demir(II) oksit parçacıkları	158.73	Kumar ve ark.. 2017

Bu tez çalışması için öneri olarak; çalışmalarımızın sonucunda görülmektedir ki; deneylerde kullanılan atık biyokütleler yüksek karbon içerikleri sayesinde yüksek yüzey alanına sahip aktif karbonların elde edilmesinin temelini oluşturmuştur. Kimyasal aktivasyonda kullanılan kimyasalların emdirme oranları ve aktivasyon şartları değiştirilerek daha yüksek yüzey alanlı aktif karbonların elde edilip edilemeyeceği denenebilir. Aynı zamanda kimyasal aktivasyonda farklı kimyasal maddeler kullanılarak farklı yüzey alanlarına sahip aktif karbonlar elde edilebilir. Adsorpsiyon prosesinin şartları da değiştirilerek farklı denemeler yapmak mümkündür.

Ülkemizde ve dünyada hali hazırda çalışır durumdaki tekstil fabrikalarının atık sularının çevreye zarar vermesinin engellenmesi için bu tip çalışmalara ağırlık verilmelidir. Aktif karbon eldesi ve kullanımı geliştirilmeli, üretilen aktif karbonların patentlerinin alınması ve haklarının korunması ülkemizin hem ekonomisi hem de çevre sağlığı açısından büyük önem arz etmektedir.



KAYNAKLAR

- Abdellatif Boukir, Somia Fellak, Pierre Doumenq, 2019. Structural characterization of *Argania spinosa* Moroccan wooden artifacts during natural degradation progress using infrared spectroscopy (ATR-FTIR) and X-Ray diffraction (XRD). **Heliyon**, 5(2019): 24-33.
- Abdullah M.O., Tan I., Lim L.S., 2011. Automobile adsorption air-conditioning system using oil palm biomass-based activated carbon: a review. **Renewable and Suspended Energy**, 15(4): 2061-2072.
- Abdullah N., Gerhauser H., 2008. Bio-oil derived from empty fruit bunches. **Fuel**, 87(12): 2606-2613.
- Abdullah N., Sulaiman F., 2013. The properties of the washed empty fruit bunches of oil palm. **Journal Physics Science**, 24(2): 117-137.
- Abe M., 2000. Amination of activated carbon and adsorption characteristics of its aminated surface. **Langmuir**, 16(11): 5059-5063.
- Açıkalın K., 2010. **Çeşitli Biyokütle Atık Maddelerinin Pirolyzi ve Elde Edilen Ürünlerin Analizi** (Doktora Tezi). Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Adam. N.K., 1941. **The Physics and Chemistry of Surface**. 3rd Edition. Oxford, 246-254.
- Adinata D., Daud W.M.A.W., Aroua M.K., 2007. Production of carbon molecular sieves from palm shell based activated carbon by pore sizes modification with benzene for methane selective separation. **Fuel Processing Technology**, 88(6): 599-605.
- Ahmad M., Daud W., Aroua M., 2008. Adsorption kinetics of various gases in carbon molecular sieves (CMS) produced from palm shell. **Colloids and Surfaces Physicochemical and Engineering Aspects**, 312(2): 131- 135.
- Akyıldız H., 2007. **H₃PO₄ Aktivasyonu ile Zeytin Çekirdeğinden Aktif Karbon Üretimi** (Yüksek Lisans Tezi). İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Al-Ghouti M.A., Khraisheh M.A.M., Allen S.J., Ahmad M.N., 2003. The removal of dyes from textile wastewater : A study of the physical characteristics and adsorption mechanisms of the diatomaceous earth. **Journal Environment Mong**, 69(3): 229-238.
- Alonso D.M., Wettstein S.G., Dumesic J.A., 2012. Bimetallic catalysts for upgrading of biomass to fuels and chemicals. **Chemical Society Review**, 41(24): 8075-8098.
- Alslaibi T.M., 2013. A review: production of activated carbon from agricultural byproducts via conventional and microwave heating. **Journal of Chemical Technology and Biotech**, 88(7): 1183-1190.
- Amosa M.K., 2014. Comparative and optimization studies of adsorptive strengths of activated carbons produced from steam-and CO₂-activation for BPOME treatment. **Advances in Environmental Biology**, 8(3): 603-612.
- Ania C., Parra J., Pis J., 2004. Oxygen-induced decrease in the equilibrium adsorptive capacities of activated carbons. **Adsorption Science & Technology**, 22(4): 337-351.
- Ansari F.A., 2017. A comparative study on biochemical methane potential of algal substrates: Implications of biomass pre-treatment and product extraction. **Bioresource Technology**, 234: 320-326.

- Arami-Niya A., Daud W. M. A. W., Mjalli F.S., 2011. Comparative study of the textural characteristics of oil palm shell activated carbon produced by chemical and physical activation for methane adsorption. *Chemical English Research and Design*, **89**(6): 657-664.
- Arami-Niya A., Wan D., Mjalli F., 2010. Production of palm shell-based activated carbon with more homogenous pore size distribution. *Journal Applied Science*, **10**(24): 3361-3366.
- Asadullah M., 2007. Adsorption studies on activated carbon derived from steam activation of jute stick char. *Journal Surface Science and Technology*, **23**(1/2): 73.
- Asiltürk M., 2007. *Metal Alkoksit Temelli Kompozit Materyal Sentezi Ve Boya Adsorpsiyonunda Kullanımı* (Yüksek Lisans Tezi). İnönü Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Malatya.
- Avcı V., 2017. *Elma Kabuğu Kullanarak Sulu Çözeltilerden Tekstil Boyar Maddelerin Adsorpsiyonu* (Yüksek Lisans Tezi). Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Van.
- Babel S., Kuriniawon T.A., 2003. Low-Cost adsorbents for heavy metals aptolce from contaminated water: a review. *Journal Hazardous Material*, **97** (1-3): 219–243.
- Balat M., 2009. Main routes for the thermo-conversion of biomass into fuels and chemicals. Part 1: Pyrolysis systems. *Energy Conversion and Management*, **50**(12): 3147-3157.
- Bamaga S., Hussin M., Ismail M.A., 2013. Palm oil fuel ash: promising supplementary cementing materials. *KSCE Journal of Civil Engineering*, **17**(7): 1708-1713.
- Bandosz T.J., Ania C., 2006. Surface chemistry of activated carbons and its characterization. *Interface Science and Technology*, **7**: 159-229.
- Bansal R.C., Goyal M., 2005. *Activated carbon adsorption*. CRC presss, Florida.
- Boehm H., 1994. Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons. *Carbon*, **32**(5): 759-769.
- Bonilla-Petriciolet A., Mendoza-Castillo D. I., Reynel-Ávila H. E., 2017. Adsorption processes for water treatment and purification.. *Springer*, **8**(28): 68-77
- Bridgwater A., 2003. Renewable fuels and chemicals by thermal processing of biomass. *Chemical English Journal*, **91**(2): 87-102.
- Bridgwater A., Bridge S., 1991. A review of biomass pyrolysis and pyrolysis technologies in Biomass pyrolysis liquids upgrading and utilization. *Springer*: 11-92.
- Bridgwater A., Peacocke G., 2000. Fast pyrolysis processes for biomass. *Renewable and Suspended Energy*, **4**(1): 1-73.
- Budak M.S., 2017. *Biyokütleden Hızlı Piroliz Yöntemi ile Biyoyakıt Eldesi* (Yüksek Lisans Tezi). Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya.
- Cao Q., 2006. Process effects on activated carbon with large specific surface area from corn cob. *Bioresource Technology*, **97**(1): 110-115.
- Cheng J., 2009. *Biomass to renewable energy processes*. CRC press, Florida. 228.
- Chowdhury Z.Z., 2013. Preparation of carbonaceous adsorbents from lignocellulosic biomass and their use in removal of contaminants from aqueous solution. *BioResources*, **8**(4): 6523-6555.
- Cuhadar Ç., 2005. *Production and characterization of activated carbon from hazelnut shell and hazelnut husk* (Yüksek Lisans Tezi). Ortadoğu Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.

- Çeçen F., 1992. Activated carbon. *Kirk-othmer encyclopedia of chemical technology*, 1: 318-395.
- Çeçen F., Aktas Ö.. 2011. *Activated carbon for water and wastewater treatment: Integration of adsorption and biological treatment*. John Wiley & Sons, New Jersey.
- Çiçek F., Özer D., Özer A., 2007. Low cost removal of reactive dyes using wheat bran. *Journal Hazard Materious*, 146(1-2):408-416.
- D.W. Hendricks, 2006. *Water treatment unit processes: physical and chemical*. CRC press, Florida.
- Dąbrowski A., 2001. Adsorption—from theory to practice. *Advances in colloid and interface science*, 93(1): 135-224.
- Dabrowski A., Curie S., 1999. Adsorption and its applications in industry and environmental protection. *Elsevier The Netherlands*, 90(4): 77-86
- Dada. A.O., 2012. Langmuir. Freundlich. Temkin and Dubinin–Radushkevich Isotherms Studies of Equilibrium Sorption of Zn²⁺ Unto Phosphoric Acid Modified Rice Husk. *IOSR Journal of Applied Chemistry*, 3(1): 38-45
- Darmstadt H., Roy C., 2003. Surface spectroscopic study of basic sites on carbon blacks. *Carbon*, 41(13): 2662-2665.
- Daud W., Ahmad M., Aroua M., 2007. Carbon molecular sieves from palmshell: effect of the benzene deposition times on gas separation properties. *Separation and Purification Technology*, 57(2): 289-293.
- Değirmen G., 2012. *Biyokütle Ve Linyit Hızlı Pirolizini Etkileyen Parametrelerin Deney Tasarım Yöntemi İle Optimizasyonu Ve Elde Edilen Ürünlerin Karakterizasyonu* (Yüksek Lisans Tezi). Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- Demirbas A., 2001. Biomass resource facilities and biomass conversion processing for fuels and chemicals. *Energy conversion and Management*, 42(11): 1357-1378.
- Demirbas A., 2006. Effect of temperature on pyrolysis products from four nut shells. *Journal of analytical and applied pyrolysis*, 76(1): 285-289
- Demirbas A., 2007. The influence of temperature on the yields of compounds existing in bio-oils obtained from biomass samples via pyrolysis. *Fuel Processing Technology*, 88(6): 591-597.
- Demirbas A., 2008. Importance of biomass energy sources for Turkey. *Energy Policy*, 36(2): 834-842.
- Demirbas A., 2009. Pyrolysis mechanisms of biomass materials. *Energy Sources*, 31(13): 1186-1193.
- Demirbas A., Demirbas M.F., 2010. In Algae Energy Biorefineries. *Springer*, 159-181.
- Demirhan E., 2017. Removal Of Reactive Blue 19 From Aqueous Solution By Peanut Shell: Optimization By Response Surface Methodology. *Selcuk Universitesi Journal English Science Technology*, 5(3): 313-321
- Dhepe P.L., Fukuoka A., 2008. Cellulose conversion under heterogeneous catalysis. *Chemical Suspended*, 1(12): 969-975.
- Dias J.M., 2007. Waste materials for activated carbon preparation and its use in aqueous-phase treatment: a review. *Journal Environmental Management*, 85(4): 833-846.
- Dinçer A., Sevilidik M., Aydemir T., 2019. Optimization. isotherm and kinetics studies of the adsorption of azo dyes on eggshell membrane. *International Journal of Chemistry and Technology*, 3(1): 52-60.

- Doğan A., 1989. *Bir Pamuklu Tekstil Fabrikası Atıksuyunun Adsorpsiyon Yöntemiyle Arıtılabilirliğinin İncelenmesi* (Yüksek Lisans Tezi). Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Eskişehir.
- Dubinin M.M., Radushkevich. L.V., 1947. Equation of the characteristic curve of activated charcoal. *Chemisches Zentralblatt*, **1**: 875.
- Ebrahimi A., 2009. Study on some morphological and physical attributes of walnut used in mass models. *Scientia horticulturae*, **121**(4): 490- 494.
- El Bassam N., 2010. Handbook of bioenergy crops: a complete reference to species. development and applications. *Routledge*, **20**:10-24.
- El-Gayar M., McAuliffe C., 1997. Shellsol as a processing liquid in biomass liquefaction. *Energy sources*, **19**(7): 665-676.
- El-Sayed Y., Bandosz T.J., 2004. Adsorption of valeric acid from aqueous solution onto activated carbons: role of surface basic sites. *Journal of colloid and interface science*, **273**(1): 64-72.
- Enver Y. K., 2004. Ticari aktif karbon üretimi ve özelliklerinin belirlenmesi. *Dokuz Eylül Mühendislik Bilimleri Dergisi*, **2**: 13-24
- Erkut E., 2008. *Aktif Karbon Adsorpsiyonu İle Boyarmadde Giderimi* (Yüksek Lisans Tezi). Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Eskişehir.
- Erol G., 2014. *Karbon Nanotüplerde Karboksilli Asitlerin Adsorpsiyonu* (Yüksek Lisans Tezi). İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Feng Xu, Jianming Yu, Tesfaye Tesso, Floyd Dowell, Donghai Wang, 2013. Qualitative and quantitative analysis of lignocellulosic biomass using infrared techniques: A mini-review. *Applied Energy*, **104**: 801-809.
- Ferreira. A. S., 2019. Equilibrium and Kinetic Modelling of Adsorption: Evaluating the Performance of an Adsorbent in Softening Water for Irrigation and Animal Consumption Rev. *Virtual Quim*, **11** (6). 1752-1766.
- Freundlich. H., 1906. Adsorption in solutions. *Physical Chemistry*, **57**: 384–410.
- Ghaedi M., 2009. Preconcentration and separation of trace amount of heavy metal ions on bis (2-hydroxy acetophenone) ethylendiimine loaded on activated carbon. *Journal of Hazardous Materials*, **162**(2): 1408- 1414.
- Girgis B.S., El-Hendawy A.N., 2002. Porosity development in activated carbons obtained from date pits under chemical activation with phosphoric acid. *Microporous and mesoporous materials*, **52**(2): 105-117.
- Girifits P.J.F., Thomas. J.D.R., 1978. *Calculation in Advanced Physical Chemistry*. Sec. Edition, Edward Arnold Ltd. London. 127
- Glasstone S., Lewis D., 1970. *Elements of Physical Chemistry*. 2nd Edition, Macmillan Co. Ltd. London. 609
- Goldstein J.I., 2017. Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis. *Springer*, **2**: 1-14
- Goyal H., Seal D., Saxena R., 2008. Bio-fuels from thermochemical conversion of renewable resources: a review. *Renewable and suspended Energy*, **12**(2): 504-517.
- Granguist W.T., Amero. R.C., 1948. Low Temperature Nitrogen Adsorption Studies on Attapulgit. *Journal of American Chemical Society*, **70**: 3265-3270.
- Guha O., Roy J., 1995. Characterization of carbon molecular sieves by molecular probe chromatography. *Fuel processing technology*, **43**(1): 61-69.

- Gupta V., 1998. Design parameters for fixed bed reactors of activated carbon developed from fertilizer waste for the removal of some heavy metal ions. *Waste management*, **17**(8): 517-522.
- Gupta V., 2005. Removal of dyes from wastewater using bottom ash. *Industrial & English Chemical research*, **44**(10): 3655-3664.
- Gündoğdu A., 2010. *Fabrika çay atıklarından aktif karbon üretimi. karakterizasyonu ve adsorpsiyon özelliklerinin incelenmesi* (Doktora Tezi). Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon.
- Güneş S., 2018. *Portakal Küspesinden Üretilen Aktif Karbonun Sulu Çözeltilerden Reaktif Biyo Madde Adsorpsiyonunda Kullanımı* (Yüksek Lisans Tezi). Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya.
- Güngör S., 2013. *Tarımsal Atıklarda Aktif Karbon Üretimi* (Yüksek Lisans Tezi). İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Gürten İ.I., 2008. *Çay Atığından Adsorbent Üretimi ve Üretilen Adsorbentin Adsorpsiyon Özelliklerinin İncelenmesi* (Yüksek Lisans tezi). Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Hasany S.M., Chaudhary M.H., 1996. Sorption potential of hare river sand for the removal of antimony from acidic aqueous solution. *Applied Radiation and Isotopes*, **47**: 467.
- Hassler J.W., 1951. *Activated carbon*, Chemical Pub. Co. USA.
- Herawan S.G., 2013. Characterization of activated carbons from oil-palm shell by CO₂ activation with no holding carbonization temperature. *The Scientific World Journal*, **64**: 411-427.
- Hesas R.H., 2013. The effects of a microwave heating method on the production of activated carbon from agricultural waste: a review. *Journal Analytical and Applied Pyrolysis*, **100**: 1-11.
- Hidayu A., 2013. Characterization of activated carbon prepared from oil palm empty fruit bunch using BET and FT-IR techniques. *Procedia Engineering*, **68**: 379-384.
- Horikawa T., Hayashi J., Muroyama K., 2002. Preparation of molecular sieving carbon from waste resin by chemical vapor deposition. *Carbon*, **40**(5): 709-714.
- https://abs.mehmetakif.edu.tr/upload/1127_910_dosya.pdf.
- <https://arum.ogu.edu.tr/Sayfa/Index/59/elementel-analiz-birimi>.
- https://tr.qaz.wiki/wiki/Energy-dispersive_X-ray_spectroscopy
- https://www.hunitek.hacettepe.edu.tr/?page_id=13539.
- <https://www.ogm.gov.tr/ekutuphane/yayinlar/ceviz%20eylem%20plan%C4%B1.pdf>.
- <https://www.tuik.gov.tr>. 2017.
- Hui T.S., Zaini M.A.A., 2015. Potassium hydroxide activation of activated carbon: a commentary. *Carbon Lett*, **16**(4): 275-80.
- Hunget Y.T., 2005. Granular activated carbon adsorption. in Physicochemical treatment processes. *Chemical Engineering Journal*, **6**: 573-633.
- Hwang N., Barron A.R., 2011. BET surface area analysis of nanoparticles. *The Connexions Project*, **1**:11.
- Inagaki M., 2000. New carbons-control of structure and functions. *Elsevier*, **19**: 347-353
- Jahan İbadullayeva. Klara Jumanıyazova. Sina Azimzadeh. Selim Canıgür. Ferhan Esen. 2019. Çevre Kirliliğinin İnsan Sağlığı Üzerindeki Etkileri. *Türk Tıp Öğrencileri Araştırma Dergisi*, **1**(3): 52-58.

- Jia Guo, A. Chong Lua, 2002. Textural and chemical characterization of adsorbent prepared from palm shell by potassium hydroxide impregnation at different stages. ***Journal Of Colloid and Interface Science*, 254:** 227- 233.
- Johansson E., 2000. Chlorination and biodegradation of lignin. ***Soil bio and biochemistry*, 32(7):** 1029-1032.
- Kaithwas A., 2012. Industrial wastes derived solid adsorbents for CO₂ capture: a mini review. ***Chemistry English research and design*, 90(10):** 1632-1641.
- Kaltschmitt M., Streicher W., Wiese A., 2007. Renewable energy: technology. economics and environment. ***Springer Science & Business Media*.**
- Khezami L., Capart R., 2005. Removal of chromium (VI) from aqueous solution by activated carbons: kinetic and equilibrium studies. ***Journal Hazardous Material*, 123(1):** 223-231.
- Khezami L., Ould-Dris A., Capart R., 2007. Activated carbon from thermo- compressed wood and other lignocellulosic precursors. ***Bio Resources*, 2(2):** 193-209.
- Kılıç F., 2014. ***Tarımsal Atık ile Adsorpsiyonda Optimum Koşulların Belirlenmesi*** (Yüksek Lisans Tezi). İnönü Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Malatya.
- Klass D.L., 1998. ***Biomass for renewable energy fuels and chemicals***, Academic Press. Cambridge.
- Köse H.C., 2010. ***The Effects Of Physical Factors On The Adsorption Of Synthetic Organic Compounds By Activated Carbons and Activated Carbon Fibers*** (Yüksek Lisans Tezi). Clemson University, Güney Carolina.
- Kule L., 2014. ***Elma Ve Portakal Kabuğu Üzerine Malaşit Yeşilinin Sulu Çözeltiden Adsorpsiyonu*** (Yüksek Lisans Tezi). Kilis 7 Aralık Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kilis.
- Kumaş C., 2015. ***Fındık Kabuğundan Aktif Karbon Elde Edilmesinde Fosforik Asit ve Bor Kullanılması*** (Yüksek Lisans Tezi). Afyon Kocatepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Afyon.
- Kuyucu A.E., Selçuk A., Önal Y., 2020. Obtaining activated-carbon from Zivzik (Siirt) pomegranate waste by chemical activation and model dye adsorption. ***Naturengs*, 1(2):** 97-107.
- Küçük İ., 2013. ***Fonksiyonel Polioksometalatların Sentezi ve Poliüretan Kompozitlerinde Uygulanması*** (Yüksek Lisans Tezi). İnönü Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Malatya.
- Küçük O., 2015. ***Bazı Şeftali (Prunus persica) Çeşitlerinin Fiziksel Ve Kimyasal Özelliklerinin Belirlenmesi*** (Yüksek Lisans Tezi) Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Van.
- Küçük İ., 2019. ***Farklı Biyokütlelerden Karbondioksit Kullanılarak Karbon Moleküler Elek Özelliğinde Aktif Karbon Üretimi Ve Uygulamaları*** (Doktora Tezi). İnönü Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Malatya.
- Labuckas D.O., 2008. Phenolics from walnut (*Juglans regia* L.) kernels: Antioxidant activity and interactions with proteins. ***Food Chemistry*, 107(2):** 607-612.
- Lagergren. S., 1898. Zur theorie der sogenanntten adsorption gelöster stoffe. ***Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar*, 1-39.**
- Langmuir. I., 1918. Adsorption of gases on plane surfaces of glass. mica and platinum. ***Journal America Chemistry Society*, 40:**1361–1403.
- Laszlo K., Szűcs A., 2001. Surface characterization of polyethyleneterephthalate (PET) based activated carbon and the effect of pH on its adsorption capacity from aqueous phenol and 2, 3, 4-trichlorophenol solutions. ***Carbon*, 39(13):** 1945-1953.

- Leboda R., Dabrowski A., 1996. Complex carbon-mineral adsorbents : prepaion, surface properties and their modification, adsorption on new and modified sorbents; studies in surface science and catalysis. *Elsevier Science*, 99-114.
- Lee S., Shah Y.T., 2012. *Biofuels and bioenergy: Processes and technologies*. CRC Press, Boca Raton. 15-22.
- Leon C.L., 1992. Evidence for the protonation of basal plane sites on carbon. *Carbon*, **30**(5): 797-811.
- Li L., Quinlivan P.A., Knappe D.R., 2002. Effects of activated carbon surface chemistry and pore structure on the adsorption of organic contaminants from aqueous solution. *Carbon*, **40**(12): 2085-2100.
- Ling Zhang, Ling-yu Tu, Yan Liang, Qi Chen, Ze-sheng Li, Chun-hai Li, Zhi-hui Wanga, Wen Li, 2018. Coconut-based activated carbon fibers for efficient adsorption of various organic dyes. *Royal Society of Chemistry*, **8**: 42280-42291.
- Lopez L.T., Chejne F., Bhatia S.K., 2015. Effect of Activating Agents: Flue Gas and CO₂ on the Preparation of Activated Carbon for Methane Storage. *Energy & Fuels*, **29**(10): 6296-6305.
- López-Ramón V., 2003. Ionic strength effects in aqueous phase adsorption of metal ions on activated carbons. *Carbon*, **41**(10): 2020-2022.
- Loredo-Cancino M., 2013. Determining optimal conditions to produce activated carbon from barley husks using single or dual optimization. *Journal Environment*, **125**: 117-125.
- Lozano-Castello D., 2005. Adsorption properties of carbon molecular sieves prepared from an activated carbon by pitch pyrolysis. *Carbon*, **43**(8): 1643-1651.
- Lucas S., Vitor A., Patrícia V., Heloisa Z., Jhessica M., Pedro A., Vitor C., Optimization of Sibipiruna activated carbon preparation by simplex-centroid mixture design for simultaneous adsorption of rhodamine B and metformin. *Journal of Hazardous Materials*. **411**: 125-166
- M. Schwanninger, J.C. Rodrigues, H. Pereira, B. Hinterstoisser, 2004. Effects of short-time vibratory ball milling on the shape of FT-IR spectra of wood and cellulose. *Vibrational Spectroscopy*, **36**(2004): 23-40.
- Ma X., Li L., Yang L., Su C., Wang K., Yuan S., Zhou. J., 2012. Adsorption of heavy metal ions using hierarchical CaCO₃-maltose meso/macroporous hybrid materials: Adsorption isotherms and kinetic studies. *Journal of Hazardous Materials*, **209**: 467-477.
- Mangun C.L., 1999. Oxidation of activated carbon fibers: effect on pore size. surface chemistry. and adsorption properties. *Chemistry of Materials*, **11**(12): 3476-3483.
- Manocha S.M., 2003. Porous carbons. *Sadhana*, **28**(1): 335-348.
- Marrakchiab F., Mohamed Bouazizbc B., Hameeda H., 2017. Activated carbon-clay composite as an effective adsorbent from the spent bleaching sorbent of olive pomace oil: Process optimization and adsorption of acid blue 29 and methylene blue. *Chemical Engineering Research and Design*, **128**: 221-230.
- Martinez M., 2006. Preparation and characteristics of activated carbon from olive stones and walnut shells. *Industrial Crops and Products*, **23**(1): 23-28.
- Masters G.M., 2013. *Renewable and efficient electric power systems*. John Wiley&Sons. New Jersey.
- McKendry P., 2002. Energy production from biomass (part 1): overview of biomass. *Bioresource technology*, **83**(1): 37-46.

- Meidl J., 1997. Responding to changing conditions: how powdered activated carbon systems can provide the operational flexibility necessary to treat contaminated groundwater and industrial wastes. *Carbon*, **35**(9): 1207-1216.
- Menendez-Diaz J., Martin-Gullon I., 2006. Types of carbon adsorbents and their production. *Interface Science and Technology*, **7**: (2006): 1-47.
- Miyazaki A., 2004. Efficient catalytic reduction of concentrated nitric acid on the adsorption sites of activated carbon. *Chemistry letters*, **33**(4): 418-419.
- Mohamed A.R., Mohammadi M., Darzi G.N., 2010. Preparation of carbon molecular sieve from lignocellulosic biomass: A review. *Renewable and Suspended Energy*, **14**(6): 1591-1599.
- Mohan D., Pittman C.U., Steele P.H., 2006. Pyrolysis of wood/biomass for bio-oil: a critical review. *Energy & fuels*, **20**(3): 848-889.
- Montes-Morán M., 2004. On the nature of basic sites on carbon surfaces: an overview. *Carbon*, **42**(7): 1219-1225.
- Moreno-Castilla C., 2004. Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials. *Carbon*, **42**(1): 83-94.
- Mosier N., 2005. Features of promising technologies for pretreatment of lignocellulosic biomass. *Bioresource Technology*, **96**(6): 673-686.
- Murwanashyaka J.N., Pakdel H., Roy C., 2001. Separation of syringol from birch wood-derived vacuum pyrolysis oil. *Separation and Purification Technology*, **24**(1):155-165.
- Nguyen C., Do D., 1995. Preparation of carbon molecular sieves from macadamia nut shells. *Carbon*, **33**(12): 1717-1725.
- Nizamuddin S., 2016. A critical analysis on palm kernel shell from oil palm industry as a feedstock for solid char production. *Reviews in Chemical English*, **32**(5): 489-505.
- Oğuz A., 2013. *Harran Ovasında Yaygın Olarak Üretilen Pamuk ve Mısır Sapından Aktif Karbon Eldesi* (Yüksek Lisans Tezi). Harran Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Şanlıurfa.
- Oliveira I., 2008. Total phenols. antioxidant potential and antimicrobial activity of walnut (*Juglans regia* L.) green husks. *Food and chemical toxicology*, **46**(7): 2326-2331.
- Omri A., Benzina M., Ammar N., 2013. Preparation. modification and industrial application of activated carbon from almond shell. *Journal Industrial and English Chemical*, **19**(6): 2092-2099.
- Orfanoudaki T., 2003. Production of carbon molecular sieves by plasma treated activated carbon fibers. *Fuel*, **82**(15): 2045-2049.
- Overend P., Milne T., Mudge L., 2012. Fundamentals of thermochemical biomass conversion. *Springer Science & Business Media*.
- Önal E., 2007. *Farklı Biyokütlelerin ve Bunların Sentetik Polimerleriyle Birlikte Pirolizi. Elde Edilen Ürün Özelliklerinin Belirlenmesi* (Doktora Tezi). Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- Önal Y., Tantekin T., 2018. Aktif karbon. kil ve zeolit ile Malatya tekstil fabrikalarında kullanılan tekstil boyalarının adsorpsiyonu. *Dicle Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Mühendislik Dergisi*, **2**: 837-847.
- Özbay N., 2006. Comparative analysis of pyrolysis oils and its subfractions under different atmospheric conditions. *Fuel Processing Technology*, **87**(11): 1013-1019.
- Özcan Y., Ulusoy E., 1978. *Tekstil Elyaf Ve Boyama Tekniği*. İstanbul Üniversitesi Yayınları. Sayı :2557. No:39. 371-376.

- Özer A., Özer D., Özer A., 2004. The adsorption of copper(II) ions on to dehydrated wheat bran (DWB): determination of the equilibrium and thermodynamic parameters. *Process Biochemistry*, **39**: 2183–2191.
- Panday K.K., Prasad G., Singh V.N., 1985. Copper(II) removal from aqueous solutions by fly ash. *Water Research*, **19**: 869–873.
- Pérez-Cadenas F., Maldonado-Hodar F.J., Moreno-Castilla C., 2003. On the nature of surface acid sites of chlorinated activated carbons. *Carbon*, **41**(3): 473–478.
- Pietrzak R., 2014. Comparison of the effects of different chemical activation methods on properties of carbonaceous adsorbents obtained from cherry stones. *Chemical English Research and Design*, **92**(6): 1187–1191.
- Plaza M., 2014. Production of microporous biochars by single-step oxidation: Effect of activation conditions on CO₂ capture. *Applied Energy*, **114**: 551–562.
- Poulopoulos S.G., Inglezakis V.J., 2006. Adsorption, ion exchange and catalysis: design of operations and environmental applications. *Elsevier*, **18**: 64–69.
- Pradhan B.K., Sandle N., 1999. Effect of different oxidizing agent treatments on the surface properties of activated carbons. *Carbon*, **37**(8): 1323–1332.
- Puligundla P., O.S.E., Mok C., 2016. Microwave-assisted pretreatment technologies for the conversion of lignocellulosic biomass to sugars and ethanol: a review. *Carbon letters*, **17**(1): 1–10.
- Radovic L.R., Moreno-Castilla C., Rivera-Utrilla J., 2001. Carbon materials as adsorbents in aqueous solutions. *Chemical and Physics of carbon*, **201**: 227–406.
- Rafsanjani H.H., Kamandari H., Najjarzadeh H., 2013. Study on pore and surface development of activated carbon produced from Iranian coal in a rotary kiln reactor. *Iranian Journal Chemical English*, **10**(3): 18–35.
- Rashidi N.A., Yusup S., 2017. A review on recent technological advancement in the activated carbon production from oil palm wastes. *Chemical English Journal*, **314**: 290.
- Razavi S.M., 2007. Physical properties of pistachio nut and its kernel as a function of moisture content and variety. Part II. Gravimetric properties. *Journal of Food English*, **81**(1): 218–225.
- Reddy K., Al Shoaibi A., Srinivasakannan C., 2012. Activated carbon from date palm seed: process optimization using response surface methodology. *Waste and Biomass Valorization*, **3**(2): 149–156.
- Rinaldi R., Schüth F., 2009. Acid hydrolysis of cellulose as the entry point into biorefinery schemes. *Chemical Suspended Chemistry*, **2**(12): 1096–1107.
- Rouquerol J., 2013. *Adsorption by powders and porous solids: principles, methodology and applications*. Academic press. Cambridge. 201.
- Sangchoom W., Mokaya R., 2015. Valorization of lignin waste: Carbons from hydrothermal carbonization of renewable lignin as superior sorbents for CO₂ and hydrogen storage. *ACS Suspended Chemistry & English*, **3**(7): 1658–1667.
- Satoshi Kubo, John F. Kadla, 2005. Hydrogen Bonding in Lignin: A Fourier Transform Infrared Model Compound Study. *Biomacromolecules*, **6**: 2815–2821.
- Sarıkaya. Y., *Fizikokimya*. Gazi Kitabevi, Ankara.
- Saxena R., 2008. Thermo-chemical routes for hydrogen rich gas from biomass: a review. *Renewable and Suspended Energy Reviews*, **12**(7): 1909–1927.
- Sayın Z.E., Kumaş C., Ergül B., 2016. Fındık Kabuğundan Aktif Karbon Üretimi. *Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi*.

- Seader J.D., Henley E.J., 1978. **Seperation process principles**. John Willey and Sons. Inc., Sec. Edition, Edward Arnold Ltd. London. 119-127.
- Sekirifa M.L., 2013. Preparation and characterization of an activated carbon from a date stones variety by physical activation with carbon dioxide. *Journal Analytical and Applied Pyrolysis*, **99**: 155-160.
- Sethupathi S., 2015. Biomass-based palm shell activated carbon and palm shell carbon molecular sieve as gas separation adsorbents. *Waste Management & Research*, **33**(4): 303-312.
- Seyyed A.M., Behruz B., Mohammad R. V., Helder T.G., Zahra N., 2021. Adsorption of diclofenac on mesoporous activated carbons: Physical and chemical activation. modeling with genetic programming and molecular dynamic simulation. *Chemical Engineering Research and Design*, **167**: 116-128
- Shafeeyan M.S., 2010. A review on surface modification of activated carbon for carbon dioxide adsorption. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **89**(2): 143-151.
- Shen W., Li Z., Liu Y., 2008. Surface chemical functional groups modification of porous carbon. *Recent Patents on Chemical Engineering*, **1**(1): 27-40.
- Shoaib M., Al-Swaidan H.M., 2014. Synthesis of Activated Carbon from Saudi Date Tree Fronds by Gaseous Mixture (N₂ and CO₂). *Journal Chemical Society of Pakistan*, **36**(4): 14-20.
- Shoaib M., Al-Swaidan H.M., 2015. Impact of reaction vessel pressure on the synthesis of sliced activated carbon from date palm tree fronds. *Hemijaska industrija*, **69**(5): 561-565.
- Shoaib M., Al-Swaidan H.M., 2015. Optimization and characterization of sliced activated carbon prepared from date palm tree fronds by physical activation. *Biomass and Bioenergy*, **73**: 124-134.
- Singhania R., Parameswaran B., Pandey A., 2009. *Handbook of plant-based biofuels, Plant-based biofuels: an introduction*. CRC Press. Boca Raton.3-12.
- Sjöström E., Alén R., 2013. Analytical methods in wood chemistry, pulping and papermaking. *Springer Science & Business Media*, 1:310.
- Soleimani M., Kaghazchi T., 2007. Agricultural waste conversion to activated carbon by chemical activation with phosphoric acid. *Chemical English & Technology*, **30**(5): 649-654.
- Sparks T.C., Lorschach B.A., 2017. Perspectives on the agrochemical industry and agrochemical discovery. *Pest management Science*, **73**(4): 672-677.
- Srinivasan A., Viraraghavan T., 2008. Removal of oil by walnut shell media. *Bioresource Technology*, **99**(17): 8217-8220.
- Srivastava S., Gupta V., Mohan D., 1996. Kinetic parameters for the removal of lead and chromium from wastewater using activated carbon developed from fertilizer waste material. *Environmental Modeling and Assessment*, **1**(4): 281-290.
- Stuart B., 2005. *Infrared spectroscopy*. Wiley Online Library.
- Sulaiman F., Abdullah N., 2014. Pyrolytic product of washed and unwashed oil palm wastes by slow thermal conversion process. *Journal Physics Science*, **25**(2): 73.
- Sulaiman F., Abdullah N., Rahman A.A., 2011. Basic Properties of Washed and Unwashed Oil Palm Wastes. *In Proceedings of the 3rd CUTSE International Conference 2011*. Miri Sarawak. 17-21
- Szymański G.S., 2002. The effect of the gradual thermal decomposition of surface oxygen species on the chemical and catalytic properties of oxidized activated carbon. *Carbon*, **40**(14): 2627-2639.

- Tarasevich Y.I., Aksenenko E.V., Bondrenko S.V., 1996. Molecular static and gas chromatographic study of hydrocarbons adsorption on the modified layer silicates and silica in the henry region. adsorption on new and modified inorganic sorbents. studies in surface science and catalysis. *Elsevier Science*, **99**.
- Tatlı İ.A., 2003. *Çeşitli Tekstil Boyarmaddelerin Adsorpsiyon/Biyosorpsiyonunun Karşılaştırılmalı Olarak Kesikli Sistemde İncelenmesi* (Yüksek Lisans Tezi). Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Ankara.
- Temkin M.J., Pyzhev V., 1940. Acta Pysiochim. *USSR Journal*, **12**: 217.
- Tewarson A., 1990. Relationship Between Generation of CO and CO₂ and Toxicity of the Environments Created by Materials in Flaming and Nonflaming Fires and Effect of Fire Ventilation. in Characterization and Toxicity of Smoke. *ASTM International*, **103**: 3313-3341
- Toğrul H., Arslan N., 2007. Moisture sorption isotherms and thermodynamic properties of walnut kernels. *Journal of Stored Products Research*, **43**(3): 252-264.
- Tongur S., 2010. *Konya ve Çevresi linyitlerinin aktifleştirilmesi ve organik bileşiklerin adsorpsiyonunda kullanılabilirliğinin araştırılması* (Doktora Tezi). Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.
- Tsantili E., 2010. Physical. compositional and sensory differences in nuts among pistachio (*Pistachia vera* L.) varieties. *Scientia Horticulturae*, **125**(4): 562-568.
- Türk H. ve Tay T., 2005. *Tetrafenilporfininligantlar İçeren Polimerik Adsorbanların Hazırlanması ve Protein Ayırımında Kullanılmalarının Araştırılması*. Anadolu Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projesi. Proje No: 021020. Eskişehir. Türkiye.
- Türkyılmaz A., 2011. *Bazı Bitkisel Atıklardan Aktif Karbon Eldesi ve Yüzey Özellikleri* (Doktora Tezi). Balıkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Balıkesir.
- Uçar S., 2009. Preparation and characterization of activated carbon produced from pomegranate seeds by ZnCl₂ activation. *Applied Surface Science*, **255**(21): 8890-8896.
- Uskan B., 2009. *Odun Talaşının Hidrotermal Dönüşümünden Elde Edilen Kimyasalların Karakterizasyonu* (Yüksek Lisans Tezi). Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Ustabaş E., 2016. *İşlenmiş ve Demlenmiş Atık Çaydan Elde Edilen Aktif Karbonun Tekstil Boyar Maddesi Metilen Mavisini Adsorplama Özellikleri* (Yüksek Lisans Tezi). Trakya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Edirne.
- Van de Kaa G., Kamp L., Rezaei J., 2017. Selection of biomass thermochemical conversion technology in the Netherlands: A best worst method approach. *Journal of Cleaner Production*, **166**: 32-39.
- Van de Vyver S., 2011. Recent advances in the catalytic conversion of cellulose. *Chemical Chemistry*, **3**(1): 82-94.
- Villar-Rodil S., 2005. Carbon molecular sieve cloths prepared by chemical vapour deposition of methane for separation of gas mixtures. *Microporous and Mesoporous Materials*, **77**(2): 109-118.
- Walter J., 1985. Adsorption Theory: Concepts and Models. *Adsorption Technology*, NewYork.
- Wang S., Li H., 2007. Kinetic modelling and mechanism of dye adsorption on unburned carbon. *Dyes and Pigments*, **72**(3): 308-314.
- Wirasmita R., 2014. Removal of bisphenol A from aqueous solution by activated carbon derived from oil palm empty fruit bunch. *Water Air & Soil Pollution*, **225**(10): 2148.

- Wyman C.E., 2005. Coordinated development of leading biomass pretreatment technologies. *Bioresource Technology*, **96**(18): 1959-1966.
- Yang K., 2010. Preparation of high surface area activated carbon from coconut shells using microwave heating. *Bioresource Technology*, **101**(15): 6163-6169.
- Yang R.T., 2003. *Adsorbents: Fundamentals and applications*, John Wiley & Sons. Florida.
- Yavuz Y., 1998. *Tekstil Atıksularından Boyar Maddelerin Elektro Adsorpsiyonla Giderimi* (Yüksek Lisans tezi). Anadolu Üniversitesi, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Eskişehir.
- Yıldırım E., 2003. *Tekstil Atıksularından Adsorpsiyon Yöntemiyle Boyarmadde Giderimi* (Yüksek Lisans Tezi). Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Ankara.
- Yuxiang H., Guangjie Z., 2016. Preparation and characterization of activated carbon fibers from liquefied wood by KOH activation. *Holzforschung*, **70**(3): 195–202.
- Zaini M.A.A., Kamaruddin M.J., 2013. Critical issues in microwave-assisted activated carbon preparation. *Journal Analytical and Applied Pyrolysis*, **101**: 238-241.
- Zeeshan Khatri, Farooq Ahmed, Awais Khatri, Muzamil Khatri, Umair Ahmed Qureshi Ick-Soo Kim., 2017. *Screen-printed electrospun cellulose nanofibers using reactive dyes Cellulose*, **24**:4561–4568.
- Zhen F., 1993. A biomass pyrolysis gasifier applicable to rural China. *Fuel Science & Technology international*, **11**(8): 1025-1035.
- Zolotoyabko E., 2014. *Basic concepts of X-ray diffraction*, John Wiley & Sons. New Jersey.

ÖZ GEÇMİŞ

Yazar ilk, orta ve lise öğrenimini Van'da tamamladıktan sonra, 2004 yılında Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Eğitim Fakültesi Fizik Öğretmenliği bölümünde lisans öğrenimine başladı. 2009 yılında mezun oldu ve 2011 yılında Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü İlköğretim Fen Eğitimi Anabilim Dalı'nda tezli yüksek lisansa başladı. 2013 yılında Tezli Yüksek Lisans Derecesini alan yazar aynı yıl Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı'nda doktora başladı.



VAN YÜZÜNCÜ YIL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
LİSANSÜSTÜ TEZ ORJİNALLİK RAPORU

Tarih: 24/02/2022

Tez Başlığı / Konusu: **CEVİZ VE ANTEP FISTIĞI DIŞ KABUĞUNDAN KİMYASAL VE FİZİKSEL AKTİVASYON YÖNTEMLERİ İLE AKTİF KARBON ÜRETİMİ, UYGULAMALARI VE KARAKTERİZASYONU**

Yukarıda başlığı/konusu belirlenen tez çalışmamın Kapak sayfası, Giriş, Ana bölümler ve Sonuç bölümlerinden oluşan toplam **210** sayfalık kısmına ilişkin, 24/02/2022 tarihinde şahsım/tez danışmanım tarafından Turnitin intihal tespit programından aşağıda belirtilen filtreleme uygulanarak alınmış olan orijinallik raporuna göre, tezimin benzerlik oranı % (yüzde **19**) dur.

Uygulanan filtreler aşağıda verilmiştir:

- Materyal ve yöntem hariç,
- Kaynaklar hariç,
- Tezden çıkan yayınlar hariç,
- 7 kelimedenden daha az örtüşme içeren metin kısımları hariç (Limit inatch size to 7 words)

Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Lisansüstü Tez Orijinallik Raporu Alınması ve Kullanılmasına İlişkin Yönergeyi inceledim ve bu yönergede belirtilen azami benzerlik oranlarına göre tez çalışmamın herhangi bir intihal içermediğini; aksinin tespit edileceği muhtemel durumda doğabilecek her türlü hukuki sorumluluğu kabul ettiğimi ve yukarıda vermiş olduğum bilgilerin doğru olduğunu beyan ederim.

Gereğini bilgilerinize arz ederim.

24/02/2022

Adı Soyadı: Ali Ender KUYUCU

Öğrenci No: 139102008

Anabilim Dalı: Kimya

Programı: Fizikokimya

Statüsü: ☐ Yüksek Lisans

☐ Doktora

DANIŞMAN ONAYI
UYGUNDUR

ENSTİTÜ ONAY
UYGUNDUR